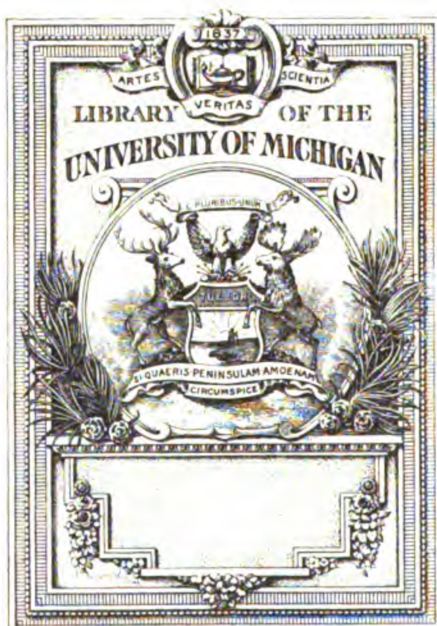

1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

# Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

# Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

---

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

---

## Für 1871.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1874.

# Jahresbericht

über die Fortschritte

der

# Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

K. Birnbaum, A. Laubenheimer, P. Liechti,
A. Michaelis, F. Nies, K. Zöppritz

herausgegeben von

**Alexander Naumann.**

**Für 1871.**

**Giessen.**
J. Ricker'sche Buchhandlung.
**1874.**

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften ist bearbeitet worden:

die Zusammenstellung der Literatur von Dr. Laubenheimer;

die allgemeine und physikalische Chemie von Prof. Naumann (Krystallkunde, allgemeine theoretisch-chemische und thermisch-chemische Untersuchungen) und Prof. Zöppritz (elektrisch-, optisch- und magnetisch-chemische Untersuchungen);

die unorganische Chemie von Dr. Michaelis;

die organische Chemie von Dr. Laubenheimer, mit Ausnahme der von Dr. Michaelis bearbeiteten Stickstoffverbindungen und der von Prof. Naumann bearbeiteten Kohlehydrate, Glycoside, Oele, Harze, Pflanzenchemie, Gährung und Hefe, Eiweißkörper und Thierchemie;

die analytische Chemie von Prof. Liechti und Prof. Naumann;

die technische Chemie von Prof. Birnbaum;

die Mineralogie und chemische Geologie von Dr. Nies.

**Alex. Naumann.**

# Inhaltsverzeichnifs.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde:

Bezeichnung der Hemiëdrie durch stereographische Projection . 1
Isomorphie im triklinen Krystallsystem . . . . . . 2
Aetzfiguren an Krystallen . . . . . . . . . . 2
Krystallite . . . . . . . . . . . . . 3
Wachsthum der Krystalle . . . . . . . . . . 3
Krystallographisch-optische Untersuchungen . . . . . 4

Allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen:

Periodische Gesetzmäfsigkeit der chemischen Elemente . . 5
System der Elemente . . . . . . . . . . . 9
Werthigkeit, Quantivalenz . . . . . . . . . . 10
Structurformeln, Constitutionsformeln . . . . . . 10, 11
Atomtheorie, Atomgewichtstabellen . . . . . . . 11
Chemische Nomenclatur . . . . . . . . . . 11
Typo-Nucleus-Theorie, Natur des Hydratwassers . . . . . 12
Affinität. Abschwächung der chemischen Kraft durch Beimengungen . . . . . . . . . . . . . . 12
Chemische Dynamik . . . . . . . . . . . 13
Wirkung des Drucks auf chemische und physikalische Vorgänge 16
Theorie der Capillarerscheinungen . . . . . . . . 17
Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander . . . . . 18
Leidenfrost'scher Tropfen . . . . . . . . . 19
Dampfgleichgewicht an Flüssigkeitsoberflächen . . . . . 21
Elasticität des Kautschuks . . . . . . . . . . 21

Wärmeentwicklung beim Ausziehen des Kautschuks . . . 23
Einfluſs der Wärme auf die Elasticität des Kautschuks . . 23
Bestimmung des Schmelzpunktes organischer Körper . . . 24
Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur bei den Fetten . . . . . . . . . . . . . . 25
Gefrieren des Wassers . . . . . . . . . . . . 26
Gefrierpunkt und Dichtigkeitsmaximum von Salzlösungen . . 26
Gefrieren von Salzlösungen . . . . . . . . . . 32
Darstellung übersättigter Salzlösungen . . . . . . . 35
Verhalten übersättigter Lösungen an der Luft . . . . . 36
Contraction beim Lösen von Salzen . . . . . . . 36
Zustand der Metallsalze in Lösungen . . . . . . . 37
Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper . . . 38
Sieden und Condensiren; Siedepunkte organischer Körper, von Flüssigkeitsmischungen . . . . . . . . . . 39
Destillation einander nicht lösender Flüssigkeiten . . . 39
Verbesserung der fractionirten Destillation . . . . . 40
Wasserdampfspannung, Spannkraft gesättigter Dämpfe . . 41
Theorie der Gase, physikalisches Verhalten der Kohlensäure . 43
Grundgleichung der dynamischen Gastheorie. . . . . . 43
Innere Beschaffenheit und innere Reibung der Gase . . . 44
Dynamische Theorie der Gase . . . . . . . . . 46
Einströmung von Gasen . . . . . . . . . . . 47
Avogadro'sches Gesetz . . . . . . . . . . . 47
Diffusion der Quecksilberdämpfe, Dampfspannung des Quecksilbers 50
Diffusion von Gasgemengen . . . . . . . . . . 51
Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit von Gasen . . . 55
Absorption von Gasen durch Kohle . . . . . . . . 56
Dampfdichtebestimmung . . . . . . . . . . . 56
Dichtigkeit der Elemente und ihrer Oxyde . . . . . . 57
Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten . . . . . . 58
Dichtigkeit von Salzlösungen . . . . . . . . . 58
Dichteänderung des Meerwassers um den Gefrierpunkt . . 60
Beaumé's Hydrometer . . . . . . . . . . . 60
Spec. Volum und Ausdehnung von Flüssigkeiten . . . . 60
Spec. Volum des Allylalkohols . . . . . . . . . 61
Ausdehnung fester Körper . . . . . . . . . . 61

Thermisch-chemische Untersuchungen:

Phlogiston und Energie . . . . . . . . . . . 61
Thermodynamik oder mechanische Wärmetheorie . . . . 62
Zusammenhang der Naturkräfte . . . . . . . . . 62
Umsetzung von lebendiger Kraft in Schmelzwärme . . . . 62
Zurückführung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf allgemeine mechanische Principien . . 63, 64

Wärmegleichgewicht . . . . . . . . . . . . 63
Absolute Temperatur; mechanische Aequivalenz der Wärme . 64
Eiscalorimeter . . . . . . . . . . . . . 64
Thermoregulator . . . . . . . . . . . . . 65
Specifische Wärme der Gase . . . . . . . . 65
Wärmewirkungen bei Ausdehnung und Zusammendrückung von Gasen . . . . . . . . . . . . . . 66
Verdampfungswärme sehr flüchtiger Flüssigkeiten . . . 66
Lösungswärme der Gase . . . . . . . . . . 67
Erkaltung und Wärmeleitung in Gasen . . . . . . 67
Wärmeleitung in geschichteten Flüssigkeiten . . . . 69
Specifische Wärme wässeriger Lösungen . . . . . . 70
Wärmewirkungen des Wassers bei Lösungen . . . . . 71
Wärmeentwickelungen bei Mischungen . . . . . . 71
Verbindungswärme von Wasserstoff mit Chlor, mit Sauerstoff, mit Stickstoff . . . . . . . . . . . 71
Zersetzungswärme des Chlorstickstoffs . . . . . . . 72
Ungenauigkeit des Quecksilbercalorimeters . . . . . . 73
Wärmeentwickelung bei der Oxydation des Magnesiums, Cadmiums, Indiums und Zinks . . . . . . . . . 73
Einflufs des Erhitzens auf den Wärmeinhalt des Zinkoxyds, der Magnesia . . . . . . . . . . . . . 74
Wärmeinhalt des krystallisirten und des amorphen Cadmiumoxyds 75
Auflösungswärme der Metalloxyde . . . . . . . 75
Thermochemische Untersuchungen von Cyanverbindungen . . 76
Wärmeentwickelung bei der Bildung organischer von der Salpetersäure sich ableitender Verbindungen . . . . . 80
Wärmeerscheinungen bei Einführung von Untersalpetersäure und von Salpetersäure in organische Verbindungen . . . . 81
Wärmeerscheinungen bei der Verbindung von Alkoholen mit Basen 83
von Phenolen mit Basen 85
von Aldehyd mit Basen 87
von Alkoholsäuren mit Basen . . . . 87
Thermochemische Untersuchungen über die Ammoniaksalze . 88
Thermochemische Untersuchung der Neutralisation der Basen . 99
Wärmeerscheinungen bei der Bildung von Niederschlägen . . 107
Wärmeentwickelung und Aenderung von Druck und Volum bei chemischer Verbindung . . . . . . . . . . 111
Dissociation wässeriger Eisenchloridlösungen . . . . . 111
Dissociation gelöster Verbindungen . . . . . . . . 114
Zersetzungsverlauf wässeriger Chloressigsäure bei 100° . . 115
Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums . . 115
Zeitdauer der Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums . . . . . . . . . . . . . 116

Einfache durch Rückbildung begrenzte chemische Umsetzungen . 117
Dissociation von Krystallen . . . . . . . . . . 118
Energiedifferenz des Natriumphosphats bei verschiedenem Gehalte an Krystallwasser . . . . . . . . . . 118
Berechnung der Zersetzungswärme . . . . . . . 120
Wärmeaustausch . . . . . . . . . . . 120
Wärmespectrum des Sonnen- und Kalklichts . . . . . 120

Elektrisch-chemische Untersuchungen:
Contacterregung . . . . . . . . . . . . . 121
Passivität . . . . . . . . . . . . . 124
Galvanische Ketten . . . . . . . . . . . 125
Thermoketten, Thermoëlektricität . . . . . . . 130
Elektrolyse . . . . . . . . . . . . . 132
Elektrocapillarwirkungen, Chemosmose . . . . . . 141
Fortführung durch elektrische Entladung . . . . . . 142
Einflufs der elektrischen Entladung auf vegetabilische Gewebe . 143

Magnetisch-chemische Untersuchungen:
Diamagnetismus aller Quarzarten . . . . . . . . 144
Wirkungen des Magnetismus auf die elektrische Entladung . 144

Optisch-chemische Untersuchungen:
Körperfarben . . . . . . . . . . 144 bis 149
Schwarze Bergkrystalle . . . . . . . . . . 144
Farbe der Metalle . . . . . . . . . . . 145
Farbenwechsel durch Erhitzung . . . . . . . . 146
Brechung und Dispersion . . . . . . . 149 bis 154
Einflufs der Wärme auf die Lichtbrechung, der Temperaturerhöhung der Prismen; Cylinderlinsen; Reflector hinter dem Spectralapparat . . . . . . . . . . . 149
Calciumspectrum . . . . . . . . . . . . . 150
Brechung und Dispersion des Selens, in Jod-, Brom- und Chlorsilber . . . . . . . . . . . . . . 151
Brechungsvermögen mehrerer Flüssigkeiten, der Gase . . . 153
Anomale Dispersion der Körper mit Oberflächenfarben 154 bis 160
Spectralscale; Gasspectren . . . . . . . . . 160
Spectroskopie . . . . . . . . . . . . . 165
Blitzspectren . . . . . . . . . . . . . 167
Sonnenspectrum . . . . . . . . . . . . . 168
Nordlichtspectrum . . . . . . . . . . . . 169
Vergleichende Spectraluntersuchungen . . . . . . . 169
Absorption von Strahlen des Spectrums durch Joddampf . . 172
Umkehrung der Spectrallinien . . . . . . . . . 173
Beleuchtung, Absorption und Fluorescenz . . . . . . 175

Chemische Wirkungen des Lichts . . . . . . . . . 179
Quantitative Spectralanalysen . . . . . . . . . 189
Phosphorescenz . . . . . . . . . . . . . 191
Drehung der Polarisationsebene durch Ricinusöl . . . . . 192

## Unorganische Chemie.

Vorlesungsversuche:

Diffusionserscheinungen . . . . . . . . . . . 193
Reciproke Flammen, Tönen derselben . . . . . . . 194
Verbrennung von Magnesium in Kohlensäure . . . . . 196
Explosion von Sauerstoff-Leuchtgas-Mischungen . . . . . 196
Wasserbildung . . . . . . . . . . . . . 196
Alternirende Oxydation und Reduction . . . . . . . 197
Veranschaulichung von Gewichtszu- und -abnahme . . . . 197
Nachweis der Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases . 197
Volumverdoppelung bei Ueberführung der Kohlensäure in Kohlenoxyd . . . . . . . . . . . . . . 198
Ungeändertes Volum des Sauerstoffs beim Ueberführen in Kohlensäure . . . . . . . . . . . . . . 199
Apparate für elektrochemische Versuche . . . . . . . 199
Erhitzen des Quecksilbers durch den galvanischen Strom . . 199
Glasapparat zur Condensation von Ammoniak . . . . . 200
Reduction des Chlorsilbers durch Wasserstoff . . . . . 200
Farbenveränderung des Jodsilbers . . . . . . . . 200
Veranschaulichung der Wirkung der Schwefelsäure auf Amylon 201

Allgemeines:

Absorptionsvermögen des rothen Phosphors . . . . . 201
Wirkung des Lichts auf doppelt-chromsaures Kali . . . . 202
Schwefelkrystallite . . . . . . . . . . . . 202

Wasserstoff:

Metallische Natur des Wasserstoffs . . . . . . . . 202
Condensation des Wasserstoffs auf Nickel und Palladium . . 203
Wirkung des von Palladium absorbirten Wasserstoffgases . . 203
Atmosphärische Niederschläge . . . . . . . . . 204

Sauerstoff:

Darstellung aus atmosphärischer Luft . . . . . . . . 204
Wirkung der Substanzen, welche die Entwickelung des Sauerstoffs aus chlorsaurem Kali beschleunigen . . . . . 205

Nachweis der im Wasser gelösten Luft . . . . . . 206
Ozon, Bildung durch Verbrennen von Wasserstoff . . . 207

Schwefel:

Schwefel im Leuchtgas . . . . . . . . . . . 207
Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases . . . 208
Basicität der Schwefelwasserstoffsäure, Entwickelung derselben in Laboratorien und Arsengehalt . . . . . . . 209
Kaliumpentasulfid . . . . . . . . . . . 210
Wasserstoffschwefel . . . . . . . . . . . 211
Einwirkung von Jod auf unlösliche Sulfide . . . . 212
Zweifach-Chlorschwefel; Fluorschwefel . . . . . . 213
Einwirkung von schwefliger Säure auf Metalle . . . . 214
Einwirkung von Natrium- oder Zinkamalgam auf Schwefelsäure 215
Jodschwefelsäure . . . . . . . . . . . 215
Salze der Doppelschwefelsäure . . . . . . . . 217
Schwefelsäureanhydrid gegen Chloride, gegen Selen, Tellur und Jod . . . . . . . . . . . 219
Schwefelsäureanhydrid gegen concentrirte Salpetersäure . . 220
Bildung von Trithionsäure . . . . . . . . 221

Selen:

Schwefelselen . . . . . . . . . . . 221

Brom:

Erstarrungspunkt; Verhalten gegen Hitze . . . . . . 222
Spec. Gewicht wässeriger Lösungen von Bromwasserstoff . . 223

Jod:

Spec. Gewicht wässeriger Lösungen von Jodwasserstoff . . 223
Jodfluor; Verunreinigung von Jod durch Jodcyan . . . 224
Jod gegen Blutlaugensalz . . . . . . . . . 225
Sauerstoffverbindungen der Halogene : Trioxybromsäure . . 225
Trioxychlor- und -jodsäure . . . . . . . . 227
Affinitätsverhältnisse der Halogene in den Sauerstoffverbindungen 228
Tetraoxyjodsäure . . . . . . . . . . . 229
Constitution der Sauerstoffverbindungen der Halogene und analoger Oxyde . . . . . . . . . . . 230

Stickstoff:

Löslichkeit der Alkalimetalle in Ammoniak . . . . . 231
Amalgam aus substituirten Ammoniumverbindungen . . . 232
Schwefelstickstoffsäure, Azosulfosäuren . . . . . . 232
Salze des Stickoxyds . . . . . . . . . . 535
Salpetrige und Salpetersäure im Regenwasser . . . . 236

Scheinbare Isomere der Untersalpetersäure . . . . . . 237
Darstellung von reiner salpetriger Säure . . . . . . 237
Chlorid, Bromid, Cyanid der Salpetersäure . . . . . . 238
Zersetzung der Salpetersäure durch die Wärme . . . . . 239

**Phosphor:**

Umwandlung der allotropischen Zustände des Phosphors in einander . . . . . . . . . . . . 241
Verbrennung des Phosphors neben doppelt-chromsaurem Kali . 241
Phosphor gegen Ammoniak; Phosphor gegen Terpentinöl . . 242
Phosphorwasserstoffgas . . . . . . . . . . . 244
Zersetzung des Phosphorchlorürs durch Wasser . . . . 245
Einwirkung von Phosphorchlorür auf Chloride und Anhydride . 247
Festes Phosphoroxychlorid und Phosphoroxybromchlorid . . 250
Constitution des Phosphoroxychlorids; Phosphoroxychlorid gegen Borchlorid . . . . . . . . . . . . . 250
Pyrophosphorsäurechlorid . . . . . . . . . . 251
Phosphorsulfochlorid; Phosphorsulfobromid . . . . . . 253
Darstellung von Phosphorsäure . . . . . . . . . 254
Umwandlung von dreibasisch-phosphors. Silber in metaphosphorsaures . . . . . . . . . . . . . 254

**Arsen:**

Arsen in Pyriten; Sulfide des Arsens . . . . . . . 254
Umwandlung von Arsensulfür in Arsenchlorür . . . . . 255

**Bor:**

Borsäure gegen Schwefelsäureanhydrid; Borchlorid gegen Schwefel 256

**Kohlenstoff:**

Verhalten des Diamants in der Hitze . . . . . . . 256
Natur des Kohlenstoffs im Meteoreisen . . . . . . 258
Verbrennung des Kohlenstoffs; Analyse der in Steinkohlen enthaltenen Gase . . . . . . . . . . . 258
Einwirkung von Schwefel auf Kohlenstofftetrachlorid . . . 259
Chlorbromkohlenstoffe . . . . . . . . . . . 259
Kohlensulfid ƟS; starrer Schwefelkohlenstoff . . . . . . 260
Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Wasser und Verhalten gegen Kalkhydrat . . . . . . . . . . . 262
Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Alkohol . . . . 263
Möglichkeit isomerer Kohlenoxysulfide . . . . . . 264
Einwirkung von Kohlenoxyd auf verschiedene Metalloxyde und Metalle . . . . . . . . . . . . . 265
Kohlensäuregehalt der Luft in öffentlichen Gebäuden . . 267
Darstellung von Kohlensäure . . . . . . . . . 268

**Silicium:**

Scheinbare Verflüchtigung des Siliciums . . . . . . 268
Siliciumchloride und -fluoride . . . . . . . 270
Siliciumhexabromür; Siliciumoxychloride . . . . . . 273

**Metalle, Allgemeines:**

Constitution der Metallammoniake . . . . . . . 274

**Kalium:**

Freiwillige Zersetzung des sauren schwefligsauren Kali's . . 274

**Natrium:**

Künstliche Bildung von Steinsalz . . . . . . . 274
Natriumdicarbonat; Isomorphismus von salpeters. Natron und kohlens. Kalk . . . . . . . . . . 275
Alkalisilicate . . . . . . . . . . 276

**Calcium:**

Kohlensaurer Kalk . . . . . . . . . 276
Löslichkeit von Calciumphosphat in kohlensäurehaltigem Wasser 277
Einwirkung von schwefliger Säure auf Calciumphosphat und andere Metallphosphate . . . . . . . . . 278
Verhalten von phosphorsaurem Kalk . . . . . . . 281

**Magnesium**

Magnesiumoxychloride . . . . . . . . . 283

**Aluminium:**

Darstellung einiger Thonerdesalze . . . . . . . 285
Alaun in Rhombendodekaëdern . . . . . . . . 286

**Beryllium:**

Beryllerde . . . . . . . . . . . 286

**Niobium und Ilmenium:**

Trennung und Verbindungen derselben . . . . . . 287

**Zirkon und Titan:**

Oxychloride derselben . . . . . . . . . 293

**Cer:**

Atomgewicht und Formeln der Verbindungen . . . . 293

**Eisen:**

Einwirkung von Wasserdampf und Wasserstoff und von Kohlenoxyd auf Eisen, Eisenoxyduloxyd und Eisenoxyd . . . 294
Hammerschlag; Eisenoxydhydrat . . . . . . . . 296
Eisenjodate; Eisensubcarbonat . . . . . . . . . 298
Krystallwassergehalt einiger schwefelsaurer Eisenoxyduldoppelsalze . . . . . . . . . . . 299
Eisensäure . . . . . . . . . . . . . 299

**Chrom:**

Darstellung des krystallisirten Chroms . . . . . . 300
Chromsäure . . . . . . . . . . . . 301
Kaliumdichromat gegen Salpetersäure . . . . . . . 303
Chlorchromsaures Kali gegen Ammoniak . . . . . . 303
Kaliumamidochromat . . . . . . . . . . . 304
Kaliumbromchromat; Kaliumjodchromat; Chromoxychlorid . 306

**Nickel:**

Galvanische Zersetzung von Nickelsalzen . . . . . . 307
Doppelsalz von Chlornickel und Chlorammonium . . . 308
Atomgewicht des Nickels . . . . . . . . . . 309

**Kobalt:**

Atomgewicht des Kobalts; ammoniakalische Kobaltverbindungen 309
Einwirkung von Jod auf Kobalttriamin . . . . . . 311

**Zink:**

Zusammensetzung des käuflichen . . . . . . . . 311
Bildung von Chlorzinkammon . . . . . . . . . 312

**Indium:**

Atomgewicht . . . . . . . . . . . . . 312
Darstellung von Indiumoxyd . . . . . . . . . 313

**Kupfer:**

Krystallisirtes Messing . . . . . . . . . . 314
Verkupfern; künstliche Bildung von Azurit; Kupfersulfite . . 315

**Blei:**

Bleilegirungen . . . . . . . . . . . . . 316

**Thallium:**

Thalliumdoppelsalz . . . . . . . . . . . 317

Titan und Zinn:

Aus Phosphorsalz und Borax krystallisirte Titan- und Zinnverbindungen . . . . . . . . . . . 318

Antimon:

Aequivalentgewicht; Crocus Antimonii; Schlippe'sches Salz 325
Vorunreinigung von Schwefelantimon; Antimonchlorür; Antimonoxychlorür . . . . . . . . . . . . . 326
Schwefels. Antimonoxyd; Antimonsäurehydrate . . . . . 328
Antimonoxychloride . . . . . . . . . . . . 329

Wismuth:

Schwefels. Wismuthoxyd . . . . . . . . . . 329
Ammoniakgehalt von Magisterium Bismuthi . . . . . 330

Uran:

Aufarbeitung von Uranrückständen . . . . . . 331
Schwefels. Uranyl . . . . . . . . . . . 332

Molybdän:

Schwefels. Molybdän . . . . . . . . . . . 333

Wolfram:

Spec. Gewicht neutraler Lösungen von wolframs. Natron . . 333

Quecksilber:

Amalgame von Kalium und von Natrium . . . . . . 333
Krystallform des Quecksilberoxyds . . . . . . . 334
Quecksilberchlorür; Quecksilberchlorid . . . . . . 335

Silber:

Brüchiges Silber . . . . . . . . . . . . 335
Werthigkeit und Atomgröſse des Silbers . . . . . . 337
Alkalische Reaction des Silberoxyds . . . . . . . 338
Chlorsilber . . . . . . . . . . . . . 339
Wiederherstellung von Silberlösungen; Jodsilber . . . . 341
Fluorsilber . . . . . . . . . . . . . 342
Salpetrigsaures Silber . . . . . . . . . . . 343
Bildung von Schwefelsilber; Doppelsulfite des Silbers . . 344

Gold:

Amalgamation des Goldes; Reduction des Goldes . . . . 344
Kaliumgoldcyanür gegen Jod . . . . . . . . . 345

Platin und Platinmetalle:

Schmelzbarkeit; Additionsproducte von Kaliumplatincyanür . 346

Additionsproducte von salpetrigsaurem Platinoxydulkali und -ammoniak . . . . . . . . . . . . . 347
Platinchlorid gegen schweflige Säure . . . . . . . . 347
Platinbasen . . . . . . . . . . . . . . 349
Hexatomige Iridiumverbindungen . . . . . . . . 354
Iridiumäthylenverbindungen . . . . . . . . . 355

## Organische Chemie.

Allgemeines:

Synthesen durch nascirende Ameisensäure . . . . . . . 356
Königswasserdämpfe gegen organische Verbindungen . . . 357

Cyanverbindungen:

Lösungsfähigkeit des flüssigen Cyans . . . . . . . . 357
Cyan gegen alkoholische Salzsäure . . . . . . . . 358
Ferridcyankalium: Darstellung und Verhalten gegen das Sonnenlicht 358
Cyanverbindungen des Berylliums . . . . . . . 359
Kohlenoxydcyanür, versuchte Darstellung; Cyansäure . . 360
Isomeres Kaliumcyanat; Isodicyansäureäther; Phenyldicyanat . 361
Doppelsalze des Schwefelcyanquecksilbers . . . . . . 363
Isoschwefelcyankalium . . . . . . . . . . . . 364
Persulfocyansäure . . . . . . . . . . . . . 365

Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe:

Normale Paraffine . . . . . . . . . . . . 366
Aus salpetrigs. Aminbasen entstehende Alkohole . . . . 370
Neue Klasse von Alkoholen, Acetylbenzolalkohol . . . . 370
Gährungsalkohole und Derivate . . . . . . . . . 371
Oxydation tertiärer Alkohole . . . . . . . . . 374
Salpetersäureäther; Salpetrigsäureäther . . . . . . 375
Methylalkohol aus Ameisensäure . . . . . . . . . 375
Methylenjodid; Cyanoform; Sulfoform . . . . . . 376
Erstarrung von Chloroform, von Jodäthyl, von Aether . . 377
Nitrirung des Chloroforms . . . . . . . . . . 377
Kohlenstofftetrabromid . . . . . . . . . . . 378
Aethylverbindungen . . . . . . . . . . . . 381
Aethylchlorid gegen Chlor; Jodäthyl gegen alkoholische Kalilösung . . . . . . . . . . . . . 383
Darstellung von absolutem Alkohol; Aethylalkohol gegen Salze . 383
Aethylalkohol gegen Jod und Salpetersäure . . . . . 384
Aethyläther; Chlorsubstitutionsproducte desselben . . . 385

β-Oxychloräther und Condensationsproduct des α-Oxychloräthers gegen Schwefelsäure . . . . . . . . . . 390
Schwefeläthyle . . . . . . . . . . . . . 390
Aethylen . . . . . . . . . . . . . . 391
Aethylenbromid gegen Wasser; Aethylidenbromid . . . . 392
Aethylidenbromid; Glycoldinitrin . . . . . . . . 393
Aethylensulfoglycoläther; Acetylen und Allylen; Acetylenkupfer gegen Aethylenjodür . . . . . . . . . . . 394
Derivate von Dinitrochlorkohlenstoff und von Perchloräthan . 395
Isopropylchlorür gegen Chlor . . . . . . . . . 396
Reindarstellung von Propyl- und Isobutylalkohol . . . . 397
Glycerin : Siedepunkt, Lösungsfähigkeit, Verhalten gegen Chlorcalcium . . . . . . . . . . . . . . 398
Glycerinderivate . . . . . . . . . . . . . 401
Dichlorhydrindarstellung; Nitroglycerinexplosion . . . . . 403
Propylenverbindungen; Monochlorpropylen und Abkömmlinge . 404
Chlorjodpropylen . . . . . . . . . . . . . 405
Trichlorallyl gegen Chlor; Jodallylquecksilber . . . . . 406
Allylbromür gegen Bromwasserstoff . . . . . . . . 407
Jodallyl; Allylalkohol: Oxydation, Verwandlung des Chlorürs in Dichlorhydrin; Senfölvorkommen . . . . . . . . 408
Jodwasserstoffs. Allylen; Propargyläther . . . . . . 409
Normaler Butylalkohol . . . . . . . . . . . 411
Trimethylcarbinol . . . . . . . . . . . . 415
Umwandlung desselben in Isobutylalkohol . . . . . . 416
Butylglycol, Bildung; Erythritderivate . . . . . . 417
Isomere des Amyls; Quintane . . . . . . . . . 418
Amylalkohol, secundärer . . . . . . . . . . 419
Amylen; Amylendinitrin . . . . . . . . . . 420
Hexylalkohol . . . . . . . . . . . . . 420
Dimethylpseudopropylcarbinol . . . . . . . . . 421
Pinakon gegen Jodwasserstoff . . . . . . . . . 422
Triäthylcarbinol . . . . . . . . . . . . 423
Pseudoheptylen . . . . . . . . . . . . . 424
Salpetersäurecetyläther; Paraffin . . . . . . . . 426

Aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate:

Gesetzmäfsigkeiten in der aromatischen Gruppe . . . . . 430
Constitution des Benzols, Ortsbestimmung aromatischer Verbindungen; Constitution von Benzolderivaten . . . . . 430
Bildungsweise von Kohlenwasserstoffen . . . . . . . 434
Neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe . . . . . 435
Chlor- und Bromverbindungen von Kohlenwasserstoffen gegen Zink . . . . . . . . . . . . . . . 438
Phenole gegen mehrbasische Säuren; Phenolfarbstoffe . . 438

Benzol, Reinigung . . . . . . . . . . . . 444
Benzol gegen Schwefel; Benzolhexachlorid . . . . . . 445
Flüssiges Dibrombenzol . . . . . . . . . . . 446
Tribrombenzol; Parabromnitrobenzol . . . . . . . 447
Nitrobenzol gegen Kali . . . . . . . . . . 448
Dibromtoluol, Bromderivate des Toluols . . . . . . 449
Bromtoluole gegen Natrium . . . . . . . . . . 451
Dimethylbenzol, krystallisirtes . . . . . . . . . 453
Steinkohlentheerölproducte; Tollylenchlorid . . . . . 454
Styrolsynthese; Dibrompseudocumol . . . . . . . . 455
Thymocymol; Diphenyl . . . . . . . . . . . 456
Tetranitrodiphenyl; Tolanverbindungen . . . . . . . 458
Benzyltetrachlorid gegen Zink; Diphenylformen-Darstellungsversuch; Stilben gegen Bromwasserstoff . . . . . 460
Lepidenderivate . . . . . . . . . . . . . 461
Benzylalkohol gegen Chlorcyan; secundärer Aethylbenzolalkohol . . . . . . . . . . . . . 462
Isomere Alkohole $\Theta_{14}H_{14}\Theta_2$ . . . . . . . . . 462
Phenol, Reinigung . . . . . . . . . . . . 467
Phenol und Anisol gegen Benzylchlorid und Zink . . . 468
Pentachlorphenol; Nitrochlorphenole . . . . . . . 469
Dinitrophenole; Phenoläther; Jodanisol . . . . . . 475
Monochloressigsäure- und Amidoessigsäure-Phenol; Brenzcatechinbildung . . . . . . . . . . . . . . 476
Resorcin, Chlorderivate; Trinitroresorcin . . . . . . 477
Kresole des Steinkohlentheers . . . . . . . . . 479
Bromkresol; Orcin gegen Zinkstaub; Chlororcine . . . 480
Trinitroorcin . . . . . . . . . . . . . 481
Umbelliferon; Thymol, Dinitrothymol . . . . . . . 483
Trinitrothymolmethyläther; Hämatoxylin . . . . . . 484
Naphtalin-Chlorderivate; Mononitronaphtalin gegen Bromwasserstoff . . . . . . . . . . . . . . 485
Mono- und Dinitronaphtalin . . . . . . . . . 486
Isodinaphtyl; Anthracen und Derivate . . . . . . 487
Nitroproducte des Anthracens . . . . . . . . . 488
Constitution des Alizarins und Naphtazarins . . . . . 489
Alizarin: Reindarstellung, Absorptionsspectrum, künstliches . 489
Anthraflavinsäure (isomeres Alizarin) . . . . . . . 490
Frangulinsäure . . . . . . . . . . . . . 492

**Verbindungen der Alkoholradicale mit einigen Elementen:**

Reductionsproducte des Kieselsäureäthers und Derivate . . 493
Stanntriäthyl . . . . . . . . . . . . . 501
Stanntriäthylphenyl . . . . . . . . . . . 502

Aldehyde, Ketone, Chinone:

„Vorlauf" der Spiritusfabrikation . . . . . . . . . 503
Acetylaldehyd gegen Aethylalkohol . . . . . . . . 505
Acetaldehydammonium; Acetaldehyd gegen Chlor; Verbindung von Aldehyd und Sulfaldehyd . . . . . . . . 506
Metaldehyd gegen Ammoniak; Chloraldehyd gegen Ammoniak; Dichloraldehyd gegen Phosphorsuperchlorid . . . . . 507
Chloral . . . . . . . . . . . . . . . 508
Chloral gegen Alkohole und gegen Amide . . . . . . 510
Chloral gegen Chlorbromphosphor; Chloralhydrat; Chloralalkoholat gegen Phosphorsuperchlorid . . . . . . . . 512
Bromal . . . . . . . . . . . . . . . 513
Valeraldehyd . . . . . . . . . . . . . 514
Valeraldehyd mit Kaliumcarbonat; Benzaldehyd . . . . . 517
Benzoïnreihe, Constitution . . . . . . . . . . 519
Benzoïn . . . . . . . . . . . . . . . 520
Aldehyd der Naphtoësäure und der Isonaphtoësäure . . . 521
Salpeters. Campher . . . . . . . . . . . . 522
Oxydation der Acetone . . . . . . . . . . . 523
Acetone gegen Alkalidisulfite, gegen Quecksilberoxyd . . 527
Aceton gegen Chlor . . . . . . . . . . . . 529
Diacetoncyanhydrin; Chlor- und Cyanacetone . . . . . 530
Destillationsproducte eines Gemenges von butters. und essigs. Calcium . . . . . . . . . . . . . . 532
Caprinon; Acetophenon gegen Brom . . . . . . . . 534
Benzophenon . . . . . . . . . . . . . . 535
Methylbenzophenon . . . . . . . . . . . . 536
Chinonartige Derivate des Thymols . . . . . . . . 537
Dioxynaphtochinon, Naphtazarin . . . . . . . . . 541
Anthrachinon gegen Phosphorsuperchlorid; $\alpha$-Dinitroanthrachinon 543
Oxyanthrachinon . . . . . . . . . . . . . 545

Säuren der Fettreihe:

Monochloride zweibasischer Säuren . . . . . . . . 546
Producte der sauren Gährung der Weizenkleie . . . . . 547
Acetyljodid gegen Silber und Kupfer . . . . . . . 547
Essigsäure; Verbindungen von essigs. Natrium mit Wasser . 548
Essigs. Kalium, Elektrolyse; Trichloressigsäure . . . . . 549
Di- und Tribromessigsäure . . . . . . . . . . 550
Cyanessigsäure, Elektrolyse . . . . . . . . . . 552
Schwefelätherderivate der Essigsäure; Glycolsäureäthyläther; Constitution der Diglycolsäure und Glycolamidsäuren . 553
Oxalsäureäther gegen Natriumamalgam . . . . . . . 554
Propionsäure . . . . . . . . . . . . . . 554

Propions. Ammonium; Propionsäureäthyläther . . . . . 557
Aethylidenchlor- und Aethylenjodpropionsäure gegen Kalk . 557
Milchsäure aus Zucker durch Gährung . . . . . . 560
Milchsäure aus Zucker ohne Gährung . . . . . . 561
Milchsäure aus Aceton . . . . . . . . . . 562
Acetylomilchsäure, Darstellungsversuch . . . . . . 563
Synthetische Aethylenmilchsäure und Hydracrylsäure . . . 563
Zink-Calciumdoppelsalz der Aethylenmilchsäure . . . . 564
Fleischmilchsäure . . . . . . . . . . . 564
Glycerinsäureäthyläther . . . . . . . . . . 568
Acrylsäure aus Allylalkohol . . . . . . . . 568
Buttersäure verschiedenen Ursprungs . . . . . . . 569
Reindarstellung der Normalbuttersäure; Gährungsbuttersäure . 571
Butters. Calcium; Isobuttersäureoxydation . . . . . . 572
Berylliumtartrate; Weinstein . . . . . . . . . 573
Monochlorcrotonsäure . . . . . . . . . . . 573
Monochlorquartenylsäure und Monochlortetracrylsäure . . 575
Phenakonsäure (Fumarsäure) . . . . . . . . 579
Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs . . . . . . 580
Normale Valeriansäure . . . . . . . . . . 588
Valeriansaures Calcium . . . . . . . . . . 591
Monochlorcitramalsäure . . . . . . . . . . 591
Chlorcitramalsäure und Citramalsäure, Constitution . . . 593
Citraconsäure gegen Untersalpetersäure; Itaconsäure, Elektrolyse 594
β-Pyroschleimsäure; Capronsäure in käuflicher Buttersäure . 594
Capronsäure . . . . . . . . . . . . . . 595
Aethyldiacetsäure; Chlor- und Brommuconsäure . . . . 596
Citronensäure gegen Bromwasserstoff und Jodwasserstoff . . 597
Gluconsäure und Lactonsäure, Basicität . . . . . . 598
Caprinsäure aus ungarischem Weinfuselöl . . . . . . 599

**Aromatische Säuren:**

Dibenzoyl, versuchte Darstellung . . . . . . . . 600
Benzoylchlorid gegen Kaliumsulfhydrat; Benzoësäureäther gegen Natriummäthylat . . . . . . . . . . . 601
Benzoësäurederivate . . . . . . . . . . . 601
Brombenzoësäure . . . . . . . . . . . . 604
Orthobrombenzoësäure gegen Phosphorsuperchlorid . . . 606
Brombenzoësäuremethyläther . . . . . . . . . 607
Metabrombenzoësäure . . . . . . . . . . . 607
Jodsalylsäure; Metajodbenzoësäure . . . . . . . 608
Thihydrobenzoësäure; Benzoylbenzoësäure . . . . . 609
Benzhydrylbenzoësäure . . . . . . . . . . 611
Benzylbenzoësäure . . . . . . . . . . . 612
Benzilsäure; Salicylsäure gegen Phosphoroxychlorid . . . 613

Salicylsäure gegen Phosphorsuperbromid . . . . . . 614
Nitranissäure gegen Salpeterschwefelsäure . . . . . . 614
Dioxybenzoësäure, neue . . . . . . . . . . 615
2,4 Dioxybenzoësäure . . . . . . . . . . 617
Protocatechusäure aus Oxybenzoësäure . . . . . . 619
Dimethyl- und Diäthylprotocatechusäure . . . . . . 620
Dimethoxybenzoësäure . . . . . . . . . . 622
Methylenprotocatechusäure (Piperonylsäure) . . . . . 623
Aethylenprotocatechusäure . . . . . . . . . . 624
Gallussäureäther . . . . . . . . . . . 625
Gerbsäure . . . . . . . . . . . . 627
Phtalsäure : Elektrolyse, Derivate . . . . . . . 631
Dinitrophtalsäure . . . . . . . . . . . 634
Isophtalsäure aus Brombenzoësäure . . . . . . . 634
Isophtalsäure; Hexahydrophtalsäure . . . . . . . 636
Mandelsäure . . . . . . . . . . . . 636
Opiansäure gegen Schwefelsäure . . . . . . . . 637
Cumidinsäure . . . . . . . . . . . . 638
Camphersäure und Verwandtes . . . . . . . . 639
Camphoronsäure . . . . . . . . . . . 644
Oxycamphoronsäure . . . . . . . . . . . 647
$\alpha$-Naphtylcarbonsäure, Oxydation . . . . . . . 649
Mellithsäure, Bildung . . . . . . . . . . 649
Aus Mellithsäure dargestellte Säuren . . . . . . . 650

Sulfosäuren:

Organische Schwefelsäurederivate . . . . . . . 654
Methylirte Isäthionsäure . . . . . . . . . . 655
Sulfomaleïnsäure . . . . . . . . . . . 655
Brenzweinsulfosäure . . . . . . . . . . . 657
Acetonsulfosäure . . . . . . . . . . . . 658
Mono-, di- und trichlormethylschwefligsaures Kalium gegen Aetzkali 659
Darstellung von aromatischen Sulfosäuren mittels Schwefelsäure-oxychlorid . . . . . . . . . . . . . 660
Benzolsulfosäure; Isobrombenzolsulfosäure . . . . . . 662
Dibrombenzolsulfosäure . . . . . . . . . . 663
Dibromnitrobenzolsulfosäure . . . . . . . . . 665
Nitrobenzolsulfosäure . . . . . . . . . . 666
Sulfanilsäure; Benzoldisulfosäure . . . . . . . . 667
Toluolsulfosäuren, Oxydation . . . . . . . . 668
Orthotoluolsulfosäure . . . . . . . . . . 669
$\alpha$-Bromtoluolsulfosäure und $\alpha$-Toluolsulfosäure . . . . . 672
Sulfosäuren des Orthobromtoluols . . . . . . . 673
$\beta$-Parabromtoluolsulfosäure . . . . . . . . . 675
Toluoldisulfosäure . . . . . . . . . . . 676

Nitromesitylensulfosäure . . . 677
Gebromte $\alpha$-Thymolsulfosäure . . . 678
Diphenylmonosulfosäure . . . 679
Dichlor- und Dibromanthracendisulfosäure . . . 680
Paraphenolsulfosäure . . . 681
$\beta$-Kresolsulfos. Baryum gegen Brom . . . 682
Anthrachinonmono- und -disulfosäure . . . 683
Benzoschwefelsäure, Identität mit Schwefelbenzoësäure . . . 686
Sulfobenzoësäuren und Sulfooxybenzoësäure . . . 686
Bromsulfobenzoësäure und daraus entstehende Säuren . . . 687
Disulfobenzoësäure . . . 691
Sulfosalicylsäuren . . . 692

**Amine:**

Chlorhydrate des Hydroxylamins . . . 693
Trennung der Aethylbasen . . . 695
Nitrosodiäthylin . . . 695
Kyanmethin, Derivate . . . 696
Butylamin, normales . . . 698
Aethylenbasen, Darstellung . . . 699
Guanidin; Methylguanidin . . . 700
Acroleïnammoniak, trockene Destillation . . . 701
Anilin; Thioanilin . . . 702
Anilin gegen Chlorschwefel . . . 703
Anilin gegen Phosphor, gegen Chloral . . . 704
Anilin mit Jodmetallen . . . 705
Methylirung im Anilin . . . 706
Methyldiphenylamin . . . 707
Dibromanilin, Tribromanilin . . . 708
Dinitroanilin . . . 709
Phenylendiamin, neues . . . 710
Thiotoluidin . . . 711
Orthotoluidinderivate . . . 712
Ortho- und Metatoluidinderivate . . . 713
Toluylendiamine, isomere . . . 715
Triamidoorcin, Amidodiimidoorcin . . . 716
Rosanilin, Theerfarbenentdeckung . . . 717
Naphtylaminderivate . . . 717
Anthrachinon, Stickstoffverbindungen . . . 719
Acridin . . . 721

**Azoverbindungen:**

Constitution der Azoverbindungen . . . 721
Diazoverbindungen gegen schwefligsaure Alkalien . . . 723

Azoverbindungen des Resorcins . . . . . . . . 723

Amide:

Amidhaltige Körper gegen unterbromigsaures Natron . . . 726
Amide gegen β-Toluolsulfosäurechlorid; Acetamid gegen Salicylaldehyd . . . . . . . . . . . . . 727
Chlor- und Jodacetamid . . . . . . . . . . 728
Aethyl- und Diäthyldiacetsäureamid . . . . . . . 729
Propionamid und -anilid . . . . . . . . . . 730
Harnstoff gegen salpetrige Säure . . . . . . . . . 731
Substituirte Harnstoffe und Sulfoharnstoffe . . . . . . 732
Sulfoharnstoff des Pseudotoluidins; Sulfoharnstoff gegen Aldehyd 733
Sulfoharnstoffe gegen salpetrige Säure . . . . . . . 734
Biuret . . . . . . . . . . . . . . 735
Asparagin und Glutaminsäure . . . . . . . . . 737
Synthese des Asparagins . . . . . . . . . . 738
Synthesen in der Harnsäuregruppe . . . . . . . . 739
Synthese der Oxalursäure . . . . . . . . . . 742
Allantoïn und Derivate . . . . . . . . . . 743
Benzamid gegen Salpetrigsäureäthyläther . . . . . . 746
Amidsäuren, neue . . . . . . . . . . . 747

Amidosäuren:

Amidoderivate durch Ammoniak . . . . . . . . . 747
Kreatinin aus Harn . . . . . . . . . . . 748
Leucin . . . . . . . . . . . . . . 749
Diäthylidenlactamidsäure . . . . . . . . . . 750
Aromatische Amidosäuren . . . . . . . . . . 751

Nitrile:

Brombenzonitril . . . . . . . . . . . . 752

Picolinbasen:

Picolin gegen übermangansaures Kali . . . . . . . . 754
Cyanin; Leucolinöl . . . . . . . . . . . 755

Indigo . . . . . . . . . . . . . . 756
Indigotin, Löslichkeit . . . . . . . . . . 757

Phosphorbasen:

Phosphorwasserstoff gegen Jodäthyl . . . . . . . 757
Zinkphosphid aus Zinkäthyl . . . . . . . . . 758
Primäre und secundäre Phosphorbasen . . . . . . . 759
Monäthylphosphin; Diäthylphosphin . . . . . . . 761

Methylphosphin . . . . . . . . . . . . . . 762
Dimethylphosphin; Triäthylphosphinoxyd . . . . . . 764
Betain der Phosphorreihe . . . . . . . . . . 766

**Alkaloïde:**

Superjodide der Alkaloïde . . . . . . . . . . 767
Coniinsynthese; Buxin; Opium . . . . . . . . 771
Opiumbasen . . . . . . . . . . . . . 772
Morphiumhydrocyanat; essigs. Morphin . . . . . . 774
Morphin gegen Chloressigsäure; Morphinderivate . . . 775
Narcotin gegen Schwefelsäure . . . . . . . . . 776
Codeïn gegen Schwefelsäure, gegen Brom- und Jodwasserstoffsäure . . . . . . . . . . . . . . 777
Chinin gegen Jodkalium und Eisenchlorid; Cinchonin und Chinin gegen Salzsäure; neues Alkaloïd der Chinarinde . . . 780
Pfeilgifte; Beständigkeit des Strychnins . . . . . . 781
Blausaures Strychnin; Strychnin gegen salzsaures Aethylenoxyd 782
Strychnin gegen Monochloressigsäure . . . . . . . 783
Aconitin . . . . . . . . . . . . . . 784
Digitalin . . . . . . . . . . . . . . 785
Caffeïdin; Piperidin . . . . . . . . . . . 786
Eserin . . . . . . . . . . . . . . . 788

**Cellulose, Stärkmehl, Dextrin:**

Thiercellulose; Bau des Stärkmehls; Stärke und Dextrin gegen Jod und Gerbsäure . . . . . . . . . . . 789

**Zucker:**

Zuckerarten gegen nascirenden Wasserstoff . . . . . 790
Zucker-Kalk; Zucker-Kalk-Kohlensäure . . . . . . 792
Rohrzuckerverbindungen mit Alkalisalzen . . . . . . 793
Chlornatrium-Saccharat; Rohrzucker in Traubenzucker durch Licht; Traubenzucker . . . . . . . . . . . 795
Milchzucker in einem Pflanzensaft; Milchzuckeranilid . . 797
Anilide von Kohlehydraten . . . . . . . . . . 798
Sorbit; Inosit; Bornesit . . . . . . . . . . 799
Nitrodambonit und Nitrodambose . . . . . . . . 800

**Glycoside:**

Aesculin . . . . . . . . . . . . . . 801
Helicin; Glycyrrhicin . . . . . . . . . . . 802

**Oele, Harze:**

Oele gegen Schwefelsäure . . . . . . . . . . 802

Geraniumöl, Geraniol und Derivate . . . . . . . 803
Pomeranzenschalenöl, Oxydationsproducte . . . . . . 806
Argemoneöl; Wintergrünöl; Traubenkernöl . . . . . 807
Chamillenöl, blaues . . . . . . . . . . . 808
Weihrauch . . . . . . . . . . . . . 809
Erdharz . . . . . . . . . . . . . 810
Kautschuk und Gutta-Percha . . . . . . . . 811

Pflanzenchemie:

Gerstenpflanze; Cimicifuga racemosa; Natal-Aloë . . . . 811
Caranna; Suppenpilz; Orchideenasche; Preisselbeeren . . . 812
Wallnufs, Regianin und Regiansäure . . . . . . . 813
Persea gratissima; Pikrotoxin . . . . . . . . 814
Acacia nilotica; Hibiscus esculentus; Bucheln; Vanille . . 815
Wilder Wein . . . . . . . . . . . . 816
Maulbeerblätter und Seidenraupen; Himalayathee . . . 817
Atropa Belladonna und Datura Strammonium, Alkaloïdgehalt . 819
Sennesblätter, Cathartin . . . . . . . . . 820
Tabak, Bestandtheile des Tabakrauchs . . . . . . 821
Opium . . . . . . . . . . . . . 824
Coprosma grandifolia; Javanische Chinarinden . . . . 825
Chinarinden; Alkaloïdgehalt von falschen . . . . . 826
Bryonicin = Nitronaphtalin . . . . . . . . 827

Gährung und Hefe:

Gährung . . . . . . . . . . . . . 827
Fermente . . . . . . . . . . . . . 830
Alkoholgährung; neue Gährungstheorie . . . . . . 832
Alkoholische Gährung und Ernährung des Bierhefepilzes . . 833
Buttersäuregährung . . . . . . . . . . . 834
Hefenasche . . . . . . . . . . . . . 835
Hefenfett . . . . . . . . . . . . . 836

Eiweifskörper:

Proteïnstoffe, Verhalten . . . . . . . . . 836
Eiweifskrystalle . . . . . . . . . . . . 839
Albuminabkömmlinge . . . . . . . . . . 840
Eiweifs und Umwandlung in Fibrin . . . . . . . 841
Umwandlung der Eiweifsstoffe in Harnstoff; Paralbumin . . 842

Thierchemie:

Glycogen . . . . . . . . . . . . . 843
Delphinfleischflüssigkeit . . . . . . . . . . 844
Carnin aus Fleischextract . . . . . . . . . 845

Fleischextractbestandtheile; Stickstoffgehalt des Fleisches . . 847
Stickstoffausscheidung im Thierkörper . . . . . . . 848
Eiweiſsumsatz; Stoffwechsel . . . . . . . . . . 849
Verhalten von Kaliumjodat im Thierorganismus . . . . 851
Blut; Muskelgewebe; Milch . . . . . . . . . 851
Mangan im Blut, in der Milch, im Ei . . . . . . 852
Magensaft; Pepsinpräparate . . . . . . . . . . 852
Schwefelhaltiger Körper des Harns; Fleischmilchsäure im Harn 853
Blut und Harn bei Leukämie; Blutgase . . . . . . 853
Glycocholsäuredarstellung . . . . . . . . . . 854
Cholalsäure . . . . . . . . . . . . . . 855
Chondrigen; Leim; Sericinsäure, Lanugininsäure . . . 857
Wolle und Seide gegen Alkalien; Melolonthin . . . . 858
Cimbex-Larven; Xanthin in Harnsteinen . . . . . . 859
Pferdedarmsteine; Fledermausexcremente . . . . . . 860
Enormer Thongehalt einer Lunge . . . . . . . . 861

## Analytische Chemie.

Allgemeines:

Einseitig reactionäre Anschauung der Chemie . . . . . 862
Schwefelnatrium als Löthrohrreagens; Einäscherung mit Wismuthnitrat . . . . . . . . . . . . . 863
Der elektrische Strom zur Trennung und Bestimmung einiger Metalle . . . . . . . . . . . . . . 864
Thonfilter . . . . . . . . . . . . . . 865
Auswaschen gallertiger Niederschläge . . . . . . . 866
Anwendung des Broms zur Analyse . . . . . . . 866
Anwendung des unterbromigs. Natrons zur Analyse . . . 867
Fehlerquellen bei der Maaſsanalyse . . . . . . . 868
Gasanalysen bei pflanzenphysiologischen Untersuchungen . . 869
Bestimmung gasförmiger Explosionsproducte . . . . 869
Wolkenlicht für Chromometrie; Classification der Gerüche . 870
Transpirationsanalyse; Analyse verschiedener Producte . . 870

Erkennung und Bestimmung unorganischer Substanzen:

Mineralwasseranalyse . . . . . . . . . . . 871
Trinkwasserprüfung . . . . . . . . . . . 872
Bestimmung der freien Kohlensäure im Brunnenwasser . . 873
Härtebestimmung des Wassers . . . . . . . . 875
Ammoniakbestimmung in Fluſs- und Brunnenwässern . . . 876

Bestimmung stickstoffhaltiger und organischer Substanzen im Wasser . . . 877
Bestimmung der Salpetersäure und salpetrigen Säure im Regenwasser . . . 878
Bestimmung des Schwefels in Pyriten . . . 878
Bestimmung des Schwefels im Roheisen . . . 880
Bestimmung des Schwefels und Phosphors im Eisen . . . 881
Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen und Koks . . . 882
Bestimmung des Schwefels im Thonerdeultramarin . . . 883
Nachweis von Schwefel im Leuchtgas . . . 883
Bestimmung von Schwefelwasserstoff neben Kohlensäure . . . 885
Chlorwasserprüfung . . . 886
Chlorkalkprüfung . . . 887
Nachweis freier Salzsäure in Vergiftungsfällen . . . 889
Trennung von Chlor-, Brom- und Jodsilber . . . 890
Bestimmung der Flufssäure . . . 890
Bestimmung des Stickstoffgehalts der Düngmittel . . . 891
Reactionen auf salpetrige Säure . . . 891
Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure . . . 891
Nachweis der Salpetersäure . . . 893
Salpetersäurebestimmung; Salpeterprüfung . . . 894
Ammoniakbestimmung vermittels Magnesia . . . 895
Phosphorerkennung; Nachweis im Brod . . . 895, 896
Phosphorbestimmung im Roheisen, Stahl und Staheisen . . . 896
Analyse der phosphorsäurehaltigen Dünger . . . 897 bis 903
Phosphorsäurebestimmung in Superphosphaten . . . 903
Phosphorsäurebestimmung . . . 906
Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure . . . 907
Phosphorsäuretitrirung mittels Uranlösung . . . 908
Fällung der phosphors. Ammoniak-Magnesia . . . 909
Unterscheidung von phosphors. und arsens. Ammoniak-Magnesia 910
Arsenbestimmung . . . 911
Volumetrische Bestimmung der arsenigen Säure und der Arsensäure . . . 913
Kohlenstoffbestimmung . . . 913
Kohlensäurebestimmung . . . 914
Siliciumbestimmung im Gufseisen und Stahl . . . 914
Alkalibestimmung in Silicaten . . . 915
Trennung von Kali und Natron . . . 916
Bestimmung des Natronhydrats neben Natriumcarbonat . . . 917
Trennung der Magnesia von Kali und Natron; Kalkbestimmung 918
Abscheidung der Thonerde; Nachweis von Alaun im Mehl und Brod . . . 919
Aufschliefsung des Chromeisensteins . . . 920
Chrombestimmung in Erzen . . . 921

Chromeisensteinanalyse . . . . . . . . . . 922
Titrirung des Eisenoxyds mittels Jodkalium . . . . . 923
Volumetrische Bestimmung des Eisens und Ferrocyans . . 924
Trennung des Eisenoxyds von Nickel- und Kobaltoxydul . . 927
Bestimmung und Fällung von Mangan und Zink . . . 928
Braunsteinprüfung . . . . . . . . . . 929
Trennung des Nickels von Kobalt, des Zinks vom Nickel . . 930
Unterscheidung von Zink, Mangan, Kobalt und Nickel . . 930
Zinkbestimmung . . . . . . . . . . . . 931
Trennung von Zink und Blei . . . . . . . . 932
Kupfer : Bestimmung, Nachweis, Trennung von Nickel . . 933
Volumetrische Bestimmung des Kupfers . . . . . . 934
Titrirung des Kupfers im Messing . . . . . . . 936
Zinnanalyse . . . . . . . . . . . . . 937
Trennung des Zinnoxyds von Wolframsäure . . . . . 938
Antimonbestimmung . . . . . . . . . . . 939
Fällung des Schwefelantimons . . . . . . . . 940
Trennung des Eisenoxyds vom Uranoxyd und Phosphorsäurebestimmung mittels Uran . . . . . . . . . . 941
Molybdänsäurebestimmung; Trennung der Molybdänsäure von Phosphorsäure . . . . . . . . . . . 941, 942
Bestimmung löslicher Vanadate . . . . . . . . 942
Silber und Gold : Bestimmung in Erzen . . . . . . 943

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen :

Elementaranalyse : Bestimmung der Haloïde; Stickstoffbestimmung mit Natronkalk . . . . . . . . . . 944
Blausäurenachweis . . . . . . . . . . . 945
Alkoholnachweis, Alkoholometrie . . . . . . . 947
Chloralhydratprüfung . . . . . . . . . . . 948
Phenolnachweis, Carbolsäureprüfung . . . . . . 949, 950
Reaction auf freie Phenolhydroxyle in aromatischen stickstofffreien Verbindungen . . . . . . . . . . 951
Bleizuckerprüfung; Schmierseifenprüfung . . . . . . 952
Citronensäure : Prüfung auf Weinsäure, Bestimmung . 953, 954
Gerbsäure, Gerbstoff : Bestimmung . . . . . . . 954
Volumetrische Bestimmung des typischen Wasserstoffs in Ammoniakbasen . . . . . . . . . . . . 956
Opiumprüfung . . . . . . . . . . . . 957
Chinarindenprüfung . . . . . . . . . . . 958
Trennung des Chinins vom Chinidin . . . . . . . 961
Curarinnachweis . . . . . . . . . . . . 962
Strychninnachweis . . . . . . . . . . . 964
Zucker : Bestimmung, Prüfung . . . . . . . . 965

Prüfung von Most, von Fruchtsäften, von Wein . . . . 966
Prüfung von Bier, von Olivenöl . . . . . . . . . . 967
Erkennung von Farbstoffen . . . . . . . . . . 967
Harn : Prüfung und Analyse . . . . . . . . . . 968
Nachweis und Bestimmung des Indicans insbesondere im Harn . 969
Blutnachweis . . . . . . . . . . . . . . 969
Milchprüfung . . . . . . . . . . . . . . 970

Apparate . . . . . . . . . . . . . . 971

## Technische Chemie.

Metalle, Legirungen :

Gold . . . . . . . . . . . . . . . . . 975
Silber . . . . . . . . . . . . . . . . . 977
Trennung der Edelmetalle vom Blei . . . . . . . . 979
Rösten schwefelhaltiger Erze . . . . . . . . . . 980
Nasse Verarbeitung schwefelhaltiger Erze . . . . . . 982
Freiburger Hüttenbetrieb; Bleirauch . . . . . . . . 983
Weichblei . . . . . . . . . . . . . . . . 984
Kupfer . . . . . . . . . . . . . . . . . 986
Thallium . . . . . . . . . . . . . . . . 987
Zinn; Zink; Bronze . . . . . . . . . . . . . 988
Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl . . . . . 989 bis 1004
Manganlegirungen; Lüsterfarben auf Metallen . . . . . 1004
Metallüberzüge . . . . . . . . . . . . . . 1005

Metalloïde, Säuren, Oxyde, Salze :

Sauerstoff . . . . . . . . . . . . . . . 1006
Wasser, Dampfkesselspeisewasser . . . . . . . . 1007
Darstellung von Chlor, Brom, Jod . . . . . . . . 1009
Schwefelsäure : Fabrikation, Concentration, Wiedergewinnung der salpetrigen Säure . . . . . . . . 1010 bis 1014
Arsengehalt der Producte von Sodafabriken . . . . . 1014
Schwefel aus den Sodarückständen . . . . . . . . 1015
Schwefelkohlenstoff, technische Verwendung . . . . . 1016
Kieselguhr; Kalisalze von Kalusz; Alkalicarbonate; Wasserglas 1017
Kalk; Aetzbaryt, Schwefelbaryum . . . . . . . . 1018
Ultramarin . . . . . . . . . . . . . . . 1019
Kobaltblau . . . . . . . . . . . . . . . 1022
Mangans. und übermangans. Salze . . . . . . . . 1023
Mennige . . . . . . . . . . . . . . . . 1024

Schwefelcadmium . . . . . . . . . . . . 1026
Zinnober . . . . . . . . . . . . 1027

Explosive Körper, Zündwaaren . . . . . . . 1028

Salpeter und Natriumacetat . . . . . . . . . 1028
Flüssiges Feuer; Pyroxylin; Xylonit . . . . . . . 1029
Schieſsbaumwolle . . . . . . . . . . 1030
Nitroglycerin; Dynamit . . . . . . . . . 1031
Explosionsproducte . . . . . . . . . . 1033
Aufbewahrung von explosiven Körpern . . . . . . 1034
Schwedische Zündhölzer . . . . . . . . . 1034
Natriumzünder . . . . . . . . . . . 1035
Buntfeuer . . . . . . . . . . . . 1036

Mörtel, Thonwaaren, Glas:

Werthbestimmung feuerfester Thone . . . . . . . 1036
Chinesischer Porcellanthon . . . . . . . . . 1040
Verbesserung von Thon . . . . . . . . . 1041
Kalk für hydraulischen Mörtel . . . . . . . . 1041
Scott's Cement . . . . . . . . . . . 1042
Portlandcement . . . . . . . . . . . 1048
Wesen der Hydraulicität von Mörteln . . . . . . 1050
Barytglas . . . . . . . . . . . . 1053
Altjüdisches Glas . . . . . . . . . . . 1054
Uranglas; Goldrubinglas . . . . . . . . . 1055
Glasversilberung; Glasätzung . . . . . . . 1058, 1059

Agriculturchemie, Dünger, Desinfection:

Absorption von Gasen durch Erdbestandtheile . . . . 1059
Drainwässer . . . . . . . . . . . . 1060
Bodenuntersuchung . . . . . . . . . . 1061
Humus . . . . . . . . . . . . . 1062
Salpetrige Säure im Boden . . . . . . . . . 1063
Einfluſs des Mergels auf den Ackerboden . . . . . 1065
Salze im Boden . . . . . . . . . . . 1066
Aufnahme verschiedener Substanzen durch die Pflanzen . . 1067
Desinfection durch Chloralum . . . . . . . . 1068

Nahrungsmittel, animalische:

Eier; Fleisch; Milch . . . . . . . . . . 1069
Fette . . . . . . . . . . . . . 1071
Leim . . . . . . . . . . . . . 1073
Eſsbare Erde . . . . . . . . . . . 1074

Nahrungsmittel, vegetabilische:

Kartoffeln; Getreide; Mehl . . . . . . . . . . 1075
Nahrungsmittelverfälschung; Stärkezucker . . . . . . 1076
Zucker: aus Zuckerrohr, aus Melonen, aus Rüben . . . 1077
Zuckersaftgewinnung durch Diffusion . . . . . . . 1078
Knochenkohle bei der Zuckerfabrikation . . . . . . 1078
Zuckersaftreinigung durch schweflige Säure . . . . . 1082
Apparat zum Decken der Zuckerbrode . . . . . . 1082
Zucker aus Melasse; Saccharimetrie . . . . . . . . 1083
Bier: Malzbereitung; secundäre Extractbildung . . . . 1084
Weingeist: Entfuselung . . . . . . . . . . 1085
Wein: Erhitzen . . . . . . . . . . . . . 1085
Weinsäurefabrikation; Weinessigfabrikation . . . . . . 1086
Trauben- und Obstwein . . . . . . . . . . 1087

Heizung und Beleuchtung:

Verbrennungswärme von Kohlen . . . . . . . . . 1087
Ofen für Kohlenstaub; Torf . . . . . . . . . 1089
Holz; Ozokerit; Paraffin . . . . . . . . . . 1090
Petroleum . . . . . . . . . . . . . . 1091
Gasbeleuchtung: Petroleumgas . . . . . . . . 1095
Steinkohlengas; Gas aus Theer . . . . . . . . . 1096
Spec. Gewicht von fetten Oelen; Werthbestimmung von Oelsamen 1097
Trocknende Oele für Firnisse . . . . . . . . . 1099

Pflanzen- und Thierfaser; Färberei:

Conservirung von Holz . . . . . . . . . . 1101
Papier: Strohstoff, Leimen . . . . . . . . . 1102
Unterscheidung der Gespinnstfasern; Fixirmittel; Beizen . . 1103
Schwarzfärben und Beschweren der Seide . . . . . . 1104
Indigo . . . . . . . . . . . . . . . 1105
Chinesisches Grün . . . . . . . . . . . 1106
Molybdänblau . . . . . . . . . . . . . 1107
Theerfarben; Colorimeter . . . . . . . . . . 1107
Anilinfarben; Leukanilin . . . . . . . . . . 1108
Jodgrün; Amaranthfärben von Wolle . . . . . . . 1109
Anilinschwarz . . . . . . . . . . . . . 1110
Färben von Papier, Kautschuk u. s. w. mit Anilinfarben . . 1111
Abziehen von Anilinfarben von Geweben; Werthbestimmung der Anilinfarben . . . . . . . . . . . . . 1112
Palatin-Orange, Indulin . . . . . . . . . . 1113
Anthracenfarben: künstliches Alizarin . . . . . . 1113
Verarbeitung der Abwässer von Krappfärbereien . . . . 1116

Aurin, Corallin . . . . . . . . . . . . . 1118
Rosolsäure . . . . . . . . . . . . . . 1120
Cochenille . . . . . . . . . . . . . . 1121

Photographie:

Gefäfse für Silberlösungen; Zerstörung von Photographieen . 1122
Collodiumpapier: Beschleunigung der Exposition . . . 1123
Sensibilatoren; unsichtbare Bilder . . . . . . . 1124
Photographiren mikroskopischer Präparate; Copiren auf photographischem Weg; Verstärkung von Kohlebildern; Lichtempfindlichkeit des Kautschuks . . . . . . . 1126
Erzeugung von Bildern durch Quecksilberdämpfe . . . 1127

## Mineralogie.

Allgemeines:

Aufgaben der Mineralchemie; Krystallographie . . . 1128
Mikroskopie; Verbreitung von Baryum und Mangan; mineralogische Topographie . . . . . . . . . . 1129

Metalloïde:

Diamant . . . . . . . . . . . . . . 1129
Graphit . . . . . . . . . . . . . . 1130

Metalle:

Gold; Kupfer . . . . . . . . . . . . . 1131
Eisen . . . . . . . . . . . . . . 1132

Arsenide:

O'Rileyit . . . . . . . . . . . . . . 1132
Arseneisen; Weifsnickelkies . . . . . . . . . 1133

Sulfuride mit Antimon und Arsen:

Ullmannit; Kobaltglanz; Arsenkies . . . . . . 1134, 1135

Sulfuride:

Antimonglanz; Eisenkies; Beyrichit . . . . . . 1135
Silberglanz; Bleiglanz; Zinkblende; Magnetkies; Silberkies . 1136
Kupferkies; Fahlerz; Schilfglaserz, Freieslebenit, Diaphorit; Julianit . . . . . . . . . . . . . 1137

Wasserfreie Oxyde:

Quarz . . . . . . . . . . . . . . 1138
Tridymit; Opal . . . . . . . . . . . . . 1140
Zirkon; Rutil; Zinnstein; Korund; Eisenglanz; Rothkupfererz 1141
Gahnit; Magneteisen . . . . . . . . . . . . 1142
Chromeisen; Chrysoberyll; Nadorit; Marcelin; Manganerze . 1143

Wasserhaltige Oxyde:

Brauneisenstein; Bauxit; Zirlit; Lithiophorit, Asbolan . . . . 1144

Wasserfreie Silicate RO, $SiO_2$:

Augit, Hornblende; Wollastonit . . . . . . . . 1144
Augit; Diallag; Hypersthen . . . . . . . . . 1145
Phästin; Nephrit; Monticellit; angeblicher Phenakit; Gadolinit 1146

Wasserfreie Silicate $R_2O_3$, $SiO_2$:

Andalusit; Hypochlorit, Bismutoferrit . . . . . . 1147

Wasserfreie Silicate mit RO und $R_2O_3$:

Feldspathe . . . . . . . . . . . . . 1148
Orthoklas, Albit . . . . . . . . . . . 1150
Oligoklas . . . . . . . . . . . . . 1151
Labrador; Bytownit; Pechstein; Tachylit; Ersbyit (Scapolith) 1152
Monzonit; Cordierit; Granat; Idokras; Epidot . . . . 1153
Thulit; Babingtonit . . . . . . . . . . . 1154
Lièvrit; Beryll; Glimmer . . . . . . . . . 1155

Wasserhaltige Silicate mit RO:

Dioptas; Kieselzink; Apophyllit; Serpentin . . . . . 1156

Wasserhaltige Silicate mit $R_2O_3$:

Thon . . . . . . . . . . . . . . 1156
Allophan . . . . . . . . . . . . . 1157

Wasserhaltige Silicate mit RO und $R_2O_3$:

Comptonit; Skolezit, Heulandit; Epistilbit . . . . . 1157
Desmin, Mesolith . . . . . . . . . . . . 1158
Mesole; Natrolith; Chabasit; Gmelinit; Herschelit, Philipsit;
Stilbit; Harmotom . . . . . . . . . . . 1159
Xanthophyllit; Sericit; Diabantachronnyn . . . . . 1160

Silicate mit Titanaten und Boraten:

Sphen; Guarinit . . . . . . . . . . . . 1160
Axinit; Turmalin . . . . . . . . . . . . 1161

**Silicate mit Fluoriden und Sulfuriden:**

Topas; Humit; Lasurstein . . . . . . . 1161, 1162

**Titanate:**

Perowskit; Titaneisen . . . . . . . . . 1162, 1163

**Tantalate und Niobate** . . . . . . . . 1163

Tantalit und Tapiolit . . . . . . . . . 1164
Pyrochlor; Yttrotantalit u. s. w., Euxenit . . . . . 1165
Wöhlerit . . . . . . . . . . . 1167

**Molybdate und Vanadinate:**

Ilsemannit; Eosit; Pucherit; Descloizit, Vanadinit, Dechenit 1168

**Wolframiate:**

Scheelit; Wolfram . . . . . . . . . . 1169, 1170

**Wasserfreie Phosphate:**

Montebrasit; Pyromorphit; Apatit . . . . . . . 1170
Phosphorit, Staffelit . . . . . . . . 1171, 1172

**Wasserhaltige Phosphate:**

Vivianit; Ehlit; Cöruleolactin, Variscit; Andrewsit . 1172 bis 1174

**Arseniate:**

Bleiarseniat; Pitticit . . . . . . . . . . 1174

**Antimoniate:**

Eisenantimoniat . . . . . . . . . . . 1174

**Wasserfreie Carbonate:**

Weißbleierz . . . . . . . . . . . . 1174
Aragonit, Kalkspath; Dolomit . . . . . . . . 1175
Eisenspath; Zinkspath; Eisenzinkspath; Plumbocalcit . . 1176
Bismutit . . . . . . . . . . . . 1177

**Wasserhaltige Carbonate:**

Zinkblüthe; Kupferlasur; Hydromagnesit . . . 1177, 1178

**Borate:**

Boracit; Winkworthit (Silicoborocalcit) . . . . . . 1178

**Wasserfreie Sulfate:**

Schwerspath; Anhydrit . . . . . . . . . 1179

Wasserhaltige Sulfate:

Gyps; Kieserit . . . . . . . . . . . . 1180
Bittersalz; Blödit (Simonyit) . . . . . . . 1181
Linarit; Caledonit . . . . . . . . . . 1182
Aluminit (Websterit); Schlamm aus Opalgruben . . . 1183

Sulfate mit Chloriden:

Kainit . . . . . . . . . . . . . 1183

Chloride:

Salmiak; Sylvin; Steinsalz . . . . . . . . 1184
Chlornatriumhydrat; Atacamit . . . . . . . . 1186

Fluoride:

Ralstonit . . . . . . . . . . . . 1186

Organoïde:

Whewellit; Trinkerit; Rosthornit; Bernstein . . 1186, 1187
Asphalt; Petroleum . . . . . . . . . . 1188

Unbekannte Mineralien:

Pyrrhit; Azorit . . . . . . . . . . . 1189

Pseudomorphosen . . . . . . . . . 1190
Versteinerungsmittel . . . . . . . . 1191
Paragenesis der Mineralien . . . . . . . 1192

## Chemische Geologie.

Allgemeines:

Classification . . . . . . . . . . . . 1193
Wasser und Chlornatrium in Gesteinen . . . . . . 1193
Einwirkung von Humussubstanzen . . . . . . . 1193
Bildung der geschichteten Gesteine . . . . . . 1194
Künstliche Vulkane . . . . . . . . . . 1194
Mikroskopie . . . . . . . . . . . . 1194
Topographie . . . . . . . . . . . . 1194
Erzlagerstätten . . . . . . . . . . . 1194
Gänge; typhonische Gesteinsmassen . . . . . . 1195
Metamorphismus . . . . . . . . . . . 1195
Verwitterung, Pflanzennährstoffe in Felsarten . . . . 1195

Krystallinische und metamorphische Schiefer:

Thonschiefer . . . . . . . . . . . . 1195

Bituminöse Schiefer . . . . . . . . . 1199
Porphyroïd . . . . . . . . . . . . 1199

Aeltere krystallinische Gesteine:

Granit . . . . . . . . . . . . . 1200
Syenit . . . . . . . . . . . . . 1200
Granulit . . . . . . . . . . . . . 1200
Quarzporphyr . . . . . . . . . . . 1202
Eklogit . . . . . . . . . . . . . 1202
Hypersthenfels . . . . . . . . . . 1202
Epidotfels . . . . . . . . . . . . 1202
Olivinfels . . . . . . . . . . . . 1203
Gabbro . . . . . . . . . . . . . 1203
Diabas . . . . . . . . . . . . . 1203
Dioritische und diabasische Gesteine . . . . . . 1204
Trappe und Felsitporphyre . . . . . . . 1204
Pechstein; Olivingabbro; Liaskalk . . . . . . 1205
Serpentin . . . . . . . . . . . . 1205
Ophit . . . . . . . . . . . . . 1206
Melaphyr . . . . . . . . . . . . 1206

Jüngere krystallinische Gesteine:

Andesit, Trachyt, Rhyolith . . . . . . . . 1207
Basalt . . . . . . . . . . . . . 1208
Kohlen im Contact mit Basalt . . . . . . . 1209
Dolerit, Tachylyt . . . . . . . . . . 1209
Lavenanalysen . . . . . . . . . . . 1210
Veränderungen in der flüssigen und erstarrenden Lava . 1212

Sedimentgesteine:

Kalkstein, silurischer . . . . . . . . . 1212
Grobsandiger Liaskalkstein . . . . . . . . 1213
Dolomit: Analyse, Löslichkeit in kohlensaurem Wasser . . 1214
Efsbare Erde . . . . . . . . . . . 1215
Mergel . . . . . . . . . . . . . 1215
Schieferthon . . . . . . . . . . . 1216
Sandsteine verschiedenen Ursprungs . . . . . . 1216
Phosphoritsandstein . . . . . . . . . 1219
Phosphoritconcretionen . . . . . . . . 1219
Bohnerz . . . . . . . . . . . . . 1220

Emanationen . . . . . . . . . . . 1220

Fumarolen:

Vulkanische Efflorescenzen . . . . . . . . 1221

**Wasseruntersuchungen:**


Allgemeines . . . . . . . . . . . . . 1221
Atmosphärische Niederschläge . . . . . . . . 1221
Meerwasser . . . . . . . . . . . . . 1222
Tiefseeschlamm . . . . . . . . . . . 1222
See- und Fluſswässer . . . . . . . . . . 1223
Quellwässer: Deutsche . . . . . . . . . 1225
Oesterreich-Ungarische . . . . . 1228
Englische . . . . . . . . . 1232
Schottische . . . . . . . . . 1233
Amerikanische . . . . . . . . 1233


**Meteoriten:**


Allgemeines . . . . . . . . . . . . . 1234
Oesterreich-Ungarische . . . . . . . . . 1237
Indische . . . . . . . . . . . . . 1238
Afrikanische . . . . . . . . . . . . 1238
Amerikanische . . . . . . . . . . . . 1239




# Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

| | | |
|---|---|---|
| Am. Chemist | bedeutet : | The American Chemist, edited by Chas. F. Chandler und W. H. Chandler. — New-York. |
| Ann. Chem. Pharm. | „ | Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig, Kopp; vom April 1871 an von F. Wöhler, J. Liebig, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg. |
| Ann. chim. phys. | „ | Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris. |
| Ann. min. | „ | Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris. |
| Arch. néerland. | „ | Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par E. H. v. Baumhauer. — La Haye. |
| Arch. Pharm. | „ | Archiv der Pharmacie, herausgegeben von H. Ludwig. — Halle a. S. |
| Berg. Hütt. Ztg. | „ | Berg- und Hüttenmännische Zeitung, red. von Br. Kerl und Fr. Wimmer. — Leipzig. |
| Berl. Acad. Ber. | „ | Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin. |
| Deutsch. ch. Ges. Ber. | bedeutet : | Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. |
| Bull. soc. chim. | „ | Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le compte rendu des travaux de la société et l'analyse des mémoires de chimie pure et appliquée; par M. M. J. Bouis, Ph. de Clermont, P. P. Dehérain, Ch. Friedel, A. Girard, Ch. Girard, Henninger, Fl. Le Blanc, A. Riche, G. Salet, P. Schützenberger, G. Vogt, E. Willm et Ad. Wurtz. |
| Chem. Centr. | „ | Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig. |
| Chem. News | „ | Chemical News, edited by W. Crookes. — London. |
| Chem. Soc. J. | „ | The Journal of the Chemical Society of London. — London. |
| Compt. rend. | „ | Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris. |
| Dingl. pol. J. | „ | Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler. — Augsburg. |
| Gazz. chim. ital. | „ | Gazzetta chimica italiana. — Palermo. |

Jahrb. geol. Reichsanst. bedeutet : Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Jahrb. Min. bedeutet : Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.

Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. bedeutet : Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.

Instit. „ L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.

J. pr. Chem. „ Journal für praktische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe. — Leipzig.

Lond. geol. soc. Q. J. bedeutet : The Quarterly Journal of the Geological Society. — London.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.

Monit. scientif. bedeutet : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.

N. Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période. — Genève.

N. Jahrb. Pharm. „ Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer; herausgegeben von F. Vorwerk. — Speyer.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.

N. Rep. Pharm. „ Neues Repertorium für Pharmacie; von L. A. Buchner. — München.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane and W. Francis. — London.

Pogg. Ann. „ Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben von J. C. Poggendorff. — Leipzig.

Rep. Br. Assoc. „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Russ. Zeitschr. Pharm. „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von A. Casselmann.

Sill. Am. J. bedeutet : The American Journal of Science and Arts; J. D. Dana and B. Silliman. — Newhaven.

| | | |
|---|---|---|
| Vierteljahrsschr. pr. Pharm. | bedeutet : | Vierteljahrsschr. für praktische Pharmacie; herausgegeben von G. C. Wittstein. — München. |
| Wien. Acad. Ber. | bedeutet : | Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien. |
| Zeitschr. anal. Chem. | „ | Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden. |
| Zeitschr. Chem. | „ | Zeitschrift für Chemie; unter Mitwirkung von W. Lossen und K. Birnbaum herausgegeben von F. Beilstein, R. Fittig und H. Hübner. — Leipzig. |
| Zeitschr. geol. Ges. | „ | Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. — Berlin. |

Weitere Abkürzungen entsprechen den obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, daß von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.



In diesem Jahresbericht sind im Allgemeinen die von den betreffenden Verfassern angewendeten chemischen Formeln beibehalten worden. Die Symbole der Elemente bedeuten daher theils *Aequivalente* (Mischungsgewichte), theils *Atomgewichte*. Bei denjenigen Elementen, bei welchen ein Unterschied zwischen beiden Gewichten besteht, drücken die durchstrichenen Buchstaben die Atomgewichte der Elemente, die nicht durchstrichenen die Mischungsgewichte derselben aus. Wir geben im Folgenden eine Zusammenstellung der Atomgewichte und der Mischungsgewichte der Elemente:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Aluminium | Al=13·7<br>~~Al~~=27·4 | Kalium | K=39 | Sauerstoff | O=8<br>~~O~~=16 |
| Antimon | Sb=122 | Kobalt | Co=29·5<br>~~Co~~=59 | Schwefel | S=16<br>~~S~~=32 |
| Arsen | As=75 | Kohlenstoff | C=6<br>~~C~~=12 | Selen | Se=39·5<br>~~Se~~=79 |
| Baryum | Ba=68·5<br>~~Ba~~=137 | Kupfer | Cu=31·7<br>~~Cu~~=63·4 | Silber | Ag=108 |
| Beryllium | Be=4·7 [1]<br>Be=7·0 [2] | Lanthan | La=46<br>~~La~~=92 | Silicium | Si=14 [4]<br>Si=28 |
| Blei | Pb=103·5<br>~~Pb~~=207 | Lithium | Li=7 | Stickstoff | N=14 |
| Bor | Bo=11 | Magnesium | Mg=12<br>~~Mg~~=24 | Strontium | Sr=43·8<br>~~Sr~~=87·6 |
| Brom | Br=80 | Mangan | Mn=27·5<br>~~Mn~~=55 | Tantal | Ta=182 |
| Cadmium | Cd=56<br>~~Cd~~=112 | Molybdän | Mo=48<br>Mo=96 | Tellur | Te=64<br>~~Te~~=128 |
| Calcium | Ca=20<br>~~Ca~~=40 | Natrium | Na=23 | Thallium | Tl=204 |
| Cäsium | Cs=133 | Nickel | Ni=29·5<br>~~Ni~~=58 | Thorium | Th=57·8<br>~~Th~~=115·6 |
| Cerium | Ce=46<br>~~Ce~~=92 | Niobium | Nb=94 | Titan | Ti=25<br>~~Ti~~=50 |
| Chlor | Cl=35·5 | Osmium | Os=100<br>~~Os~~=200 | Uran | U=60 |
| Chrom | Cr=26<br>~~Cr~~=52 | Palladium | Pd=53<br>~~Pd~~=106 | Vanadium | V=51·3 [5] |
| Didym | Di=47·5<br>~~Di~~=95 | Phosphor | P=31 | Wasserstoff | H=1 |
| Eisen | Fe=28<br>~~Fe~~=56 | Platin | Pt=99<br>~~Pt~~=198 | Wismuth | Bi=208 |
| Erbium | Er=56·3<br>Er=112·6 | Quecksilber | Hg=100<br>~~Hg~~=200 | Wolfram | Wo=92<br>~~Wo~~=184 |
| Fluor | Fl=19 | Rhodium | Rh=52<br>~~Rh~~=104 | Yttrium | Y=30·8<br>~~Y~~=61·6 |
| Gold | Au=196 | Rubidium | Rb=85·4 | Zink | Zn=32·5<br>~~Zn~~=65 |
| Indium | ~~In~~=113·4 [3] | Ruthenium | Ru=52<br>~~Ru~~=104 | Zinn | Sn=59<br>Sn=118 |
| Jod | J=127 | | | Zirkonium | Zr=45<br>~~Zr~~=90 |
| Iridium | Ir=99<br>~~Ir~~=198 | | | | |

[1]) Wenn Beryllerde = BeO. — [2]) Wenn Beryllerde = $Be_2O_3$. — [3]) Indiumoxyd = $In_2O_3$. — [4]) Wenn Kieselsäure = $SiO_3$. — [5]) Wenn Vanadinsäure = $VO_3$.

---

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

---

**Die abgekürzten Bezeichnungen der Maafse und Gewichte** folgen der Aufstellung der kaiserlichen Eichungscommission. Dieselben „sollen möglichst geeignet sein, ein Gemeingut der Literaturen aller derjenigen Nationen zu werden, welche das metrische System anwenden". (Sie unterscheiden sich von den kurz vorher von Friedrich Vieweg und Sohn ausgegangenen Vorschlägen durch die Vermeidung grofser Buchstaben).

### Längenmaafse :

| | |
|---|---|
| Kilometer | km |
| Dekameter | dkm |
| *Meter* | m |
| Decimeter | dcm |
| Centimeter | cm |
| Millimeter | mm. |

### Flächenmaafse :

| | |
|---|---|
| Hektar | ha |
| Quadratdekameter oder Ar | a |
| Quadratmeter | qm |
| Quadratdecimeter | qdcm |
| Quadratcentimeter | qcm |
| Quadratmillimeter | qmm. |

### Körpermaafse :

| | |
|---|---|
| Kubikmeter | cbm |
| Hektoliter | hl |
| Kubikdecimeter oder *Liter* | l |
| Kubikcentimeter | cbcm |
| Kubikmillimeter | cbmm. |

### Gewichte :

| | |
|---|---|
| Kilogramm | kg |
| Dekagramm | dkg |
| *Gramm* | g |
| Decigramm | dcg |
| Centigramm | cg |
| Milligramm | mg. |

### Sonstige Maafseinheiten :

| | |
|---|---|
| Meterkilogramm | mkg |
| Atmosphäre | atm |
| Calorie oder Wärmeeinheit | cal |
| Proc. | Procent |
| Prom. | Promille. |

# Allgemeine und physikalische Chemie.

---

Krystallkunde. Bezeichnung der Hemiëdrie durch stereographische Projection.

E. Reusch (1) hat eine Abhandlung veröffentlicht über die Bezeichnung der Hemiëdrie bei Anwendung der stereographischen Projection. Das Wesen der *stereographischen Projection* besteht in Folgendem: von einem Punkte O im Innern des Krystalls werden Senkrechte auf alle Flächen desselben gefällt und bis zur Oberfläche einer aus O beschriebenen Kugel verlängert. Die so erhaltenen Flächenpole werden nun perspectivisch auf eine Ebene E dadurch projicirt, dafs man dieselben mit einem Centrum C verbindet und die Schnittpunkte dieser Verbindungslinien mit E bestimmt. Als Centrum C dient aber ein auf der Kugeloberfläche passend gewählter Punkt, und als Projectionsebene eine durch O senkrecht zum Kugelhalbmesser OC gelegte Ebene. Jeder Krystallfläche entspricht nun im Allgemeinen eine parallele Gegenfläche, jedem Flächenpol ein diametraler Gegenpol. Wenn man daher in einer Projectionsfigur p eines oberen Flächenpols sieht, so wird man zugleich an den Pol der Gegenfläche oder an diese Gegenfläche selbst denken. Wenn aber in Folge von *Hemiëdrie* oder Hemimorphie gewisse Flächen fehlen, so sind

(1) Pogg. Ann. **142**, 46.

drei Fälle denkbar: 1) es ist nur der obere Pol p oder die ihm entsprechende Fläche vorhanden; 2) es ist nur die untere Gegenfläche vorhanden; 3) es fehlen Fläche und Gegenfläche. Diese drei Fälle unterscheidet Reusch durch die Symbole $\overset{+}{p}$, $\overset{-}{p}$, $\overset{0}{p}$, während das unbezeichnete Symbol p das gleichzeitige Vorhandensein von Fläche und Gegenfläche bedeutet. Die Symbole +, —, 0 könne man aber auch ohne Anwendung eines Buchstabens in die Nähe der Projectionspunkte setzen, wo dann der unbezeichnete Punkt die Existenz von Fläche und Gegenfläche bedeutet. Reusch erläutert diese Bezeichnungsweise durch einige Beispiele unter Beigabe betreffender Zeichnungen.

Isomorphie im triklinen Krystallsystem.

Nach G. Tschermark (1) ist es denkbar, dafs zwei isomorphe Körper vorkommen, deren einer ein Rhomboëder von 89°, der andere ein Rhomboëder von 91° Kantenwinkel zeigt, zwischen welchen also eine Form läge, die einem anderen Systeme angehört. Zwei isomorphe Körper des triklinen Systems haben nun gar keinen Winkel gemeinsam, sie sind in allen krystallographischen Elementen verschieden, sowohl die Axenverhältnisse als die Winkel der drei Krystallaxen sind bei dem einen Körper andere als bei dem zweiten. Man werde daher öfters auf gröfsere Winkelunterschiede gefafst sein müssen, als in den anderen Systemen, wie auch Topsoe's (2) Messungen an triklinen selensauren Salzen zeigen. Es spreche nach den bisherigen Erfahrungen kein Grund dagegen, *Albit* und *Anorthit* isomorph zu nehmen und also die Möglichkeit zuzugeben, dafs diese beiden Verbindungen Mischkrystalle bilden, als welche sich die *Plagioklase*, die triklinen Feldspathe, und z. B. auch der *Oligoklas* vom Vesuv betrachten liefsen (3).

Aetzfiguren an Krystallen.

Heinr. Baumhauer (4) macht zu Seinen (5) Aufsätzen

(1) Pogg. Ann. **143**, 461 bis 468. — (2) Krystallografisk-kemiske Undersogelser over de selensure Salte. — (3) Vgl. Tschermak, Jahresber. f. 1865, 883. — (4) Pogg. Ann. **142**, 323. — (5) Jahresber. f. 1870, 6.

über die Aetzfiguren und den Asterismus an Krystallen die nachträgliche Bemerkung, dafs Haushofer (1) schon früher den Kalkspath, sowie Krystalle von Dolomit, Alaun und Kaliumeisencyanür in dieser Richtung untersucht hat.

Krystallite. E. Weifs (2) hat Untersuchungen von Vogelsang (3) über Krystallite wiederholt, insbesondere mit Schwefel, welcher sich aus einem hemmenden Medium ausscheidet. Derselbe findet die von Letzterem beobachteten Erscheinungen sämmtlich bestätigt und anerkennt das praktische Bedürfnifs, sich der Bezeichnung „Krystalliten" zu bedienen; hält aber in theoretischer Beziehung einen vermittelnden Zustand von amorphen und krystallinischen Körpern noch nicht für erwiesen. Es liefsen sich vielmehr fast alle jene merkwürdigen Bildungen auf die eine oder andere Seite bringen und einzig die Unvollkommenheit der Beobachtungsmittel trage die Schuld, dafs irgendwo Zweifel entstehen und bleiben; die Krystalliten selbst seien sonach in amorphe und krystallinische zu scheiden.

H. Vogelsang (4) zeigt, in einer Erwiderung auf das kritische Referat von Weifs, an Seinen Versuchen über *Schwefelkrystallite*, dafs die thatsächliche Existenz der Krystalliten nicht bezweifelt werden könne. Unter den Kryterien für die Abgränzung der verschiedenen Molekularzustände gebühre unstreitig der doppelten Brechung oder der Polarisationswirkung, worauf sich Weifs in Seiner Entgegnung bezüglich der Schwefelkrystallite berufen hatte, eine hervorragende Stelle; aber man könne doch unmöglich bei der naiven Anschauung stehen bleiben, alles Doppelbrechende für fest und krystallinisch, alles Isotrope für amorph resp. flüssig zu erklären.

Wachsthum der Krystalle. Fr. Klocke (5) theilt Beobachtungen und Bemerkungen über das Wachsthum der Krystalle mit. Nach den

(1) Jahresber. f. 1866, 7. — (2) Pogg. Ann. 142, 324 bis 336. — (3) Jahresber. f. 1870, 7. — (4) Pogg. Ann. 143, 621. — (5) N. Jahrb. Min. 1871, 369 bis 392, 571 bis 581.

Wachsthum der Krystalle.

vorliegenden Erscheinungen könne auf eine Zusammensetzung der Krystalle aus einzelnen Individuen ganz allgemein geschlossen werden. Für die Kenntnifs des Wachsthums komme es darauf an, durch Beobachtung an künstlichen Krystallen die Reihenfolge zu bestimmen, in welcher die einzelnen Lamellen sich an einander gelegt haben, da dieselbe Gruppirung mitunter auf verschiedenem Wege herbeigeführt sein könne. Klocke beschreibt ausführlich Seine betreffenden Untersuchungen des Wachsthums von *Alaunkrystallen* unter verschiedenen Umständen hinsichtlich der Temperatur und Concentration der Mutterlauge, der Geschwindigkeit des Wachsens, der Lage des Krystalls in der Lauge.

Nach Untersuchungen von A. Brezina (1) über die Krystallform des *unterschwefelsauren Bleioxyds* und das Gesetz der trigonalen Pyramiden an circularpolarisirenden Substanzen ist der Einflufs der Schwere auf die Krystallbildung bedeutend und bewirkt nebst einer Verschiedenheit der Winkel auch eine solche der Ausbildung der oberen und unteren Seite; an letzterer waltet stets das Grundrhomboëder vor. Die auf einer Rhomboëderfläche liegenden Krystalle wachsen durch Schichtenanlagerung vorwiegend parallel den Flächen des Grundrhomboëders, die auf der Basis liegenden durch Schichtenbildung nach den oberen Flächen des Grund- und des Gegenrhomboëders. Bei gröfseren Krystallen treten regelmäfsige Hohlräume auf.

Krystallographisch optische Untersuchungen.

P. Groth (2) hat eine Abhandlung veröffentlicht über Apparate und Beobachtungsmethoden für krystallographisch-optische Untersuchungen. Derselbe beschreibt einen Polarisationsapparat, welcher zu allen bei krystallographisch-optischen Untersuchungen überhaupt vorkommenden Arbeiten dient und von Ihm mit möglichst ökonomischer Benutzung der einzelnen Theile für mehrere Zwecke construirt

(1) N. Jahrb. Min. 1871, 648. — (2) Pogg. Ann. 144, 34 bis 55.

wurde. Er geht dabei näher ein auf die Einrichtung und Anwendung desselben 1) als *Polarisationsinstrument*, 2) als *Stauroskop*, 3) als *Axenwinkelapparat*, 4) als *Goniometer*.

---

Allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen.

Periodische Gesetzmäfsigkeit der chemischen Elemente.

D. Mendelejeff (1) hat eine weitere (2) sehr umfassende Abhandlung über die periodische Gesetzmäfsigkeit der chemischen Elemente veröffentlicht. Derselbe bezeichnet als periodisches Gesetz die gegenseitigen Verhältnisse der Eigenschaften der Elemente zu deren Atomgewichten, welche auf alle Elemente anwendbar sind; diese Verhältnisse besitzen die Form einer periodischen Function. Er erörtert näher das Wesen des periodischen Gesetzes an zwei Tabellen. In der ersten, welche der von Ihm (3) früher gegebenen ähnlich ist, sind die Elemente nebst ihren Atomgewichten in grofsen Perioden geordnet zusammengestellt. In der zweiten nachfolgend wiedergegebenen sind fast alle bekannten Elemente in Gruppen und Reihen geordnet, und zwar so, dafs die Unterschiede in den paaren und unpaaren Reihen deutlich hervortreten. Durch die einem jeden Elemente angewiesene Stelle sollen nach zwei Richtungen hin seine wesentlichsten chemischen und physikalischen Eigenschaften angedeutet sein und zugleich das Gesetz veranschaulicht werden, dafs die Eigenschaften der Elemente sich in periodischer Abhängigkeit von deren Atomgewichten befinden.

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 133 bis 229. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 9. — (3) Jahresber. f. 1869, 10.

Periodische Gesetzmäfsigkeit der chemischen Elemente.

| Reihen | Gruppe I. — $R_2O$ | Gruppe II. — RO | Gruppe III. — $R_2O_3$ | Gruppe IV. $RH_4$ $RO_2$ | Gruppe V. $RH_3$ $R_2O_5$ | Gruppe VI. $RH_2$ $RO_3$ | Gruppe VII. RH $R_2O_7$ | Gruppe VIII. — $RO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | H = 1 | | | | | | | |
| 2 | Li = 7 | Be = 9·4 | B = 11 | C = 12 | N = 14 | O = 16 | F = 19 | |
| 3 | Na = 23 | Mg = 24 | Al = 27·3 | Si = 28 | P = 31 | S = 32 | Cl = 35·5 | |
| 4 | K = 39 | Ca = 40 | — = 44 | Ti = 48 | V = 51 | Cr = 52 | Mn = 55 | Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63. |
| 5 | (Cu = 63) | Zn = 65 | — = 68 | — = 72 | As = 75 | Se = 78 | Br = 80 | |
| 6 | Rb = 85 | Sr = 87 | ? Yt = 88 | Zr = 90 | Nb = 94 | Mo = 96 | — = 100 | Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108. |
| 7 | (Ag = 108) | Cd = 112 | In = 113 | Sn = 118 | Sb = 122 | Te = 125 | J = 127 | |
| 8 | Cs = 133 | Ba = 137 | ? Di = 138 | ? Ce = 140 | — | — | — | — — — — |
| 9 | (—) | — | — | — | — | — | — | |
| 10 | — | — | ? Er = 178 | ? La = 180 | Ta = 182 | W = 184 | — | Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199. |
| 11 | (Au = 199) | Hg = 200 | Tl = 204 | Pb = 207 | Bi = 208 | — | — | |
| 12 | — | — | — | Th = 231 | — | U = 240 | — | — — — — |

Einige Atomgewichte sind in der Tabelle gemäfs dem periodischen Gesetze abgeändert; so steht beim Tellur in Uebereinstimmung mit demselben 125 und nicht die von Berzelius u. A. gegebene Zahl 128.

Durch diese Zusammenstellung der Elemente nach der Gröſse ihrer Atomgewichte stöſst man auf eine überraschende Einfachheit in den gegenseitigen Verhältnissen. Z. B. enthalten die Reihen 2 und 3 alle leichten Elemente, mit den Atomgewichten 7 bis 36, und es ändert sich der Charakter der Elemente regelmäſsig und allmälig mit wechselnder Gröſse der Atomgewichte und zwar *periodisch*, d. h. in beiden Reihen auf gleiche Art, so daſs die entsprechenden Glieder derselben Analoga sind: Na und Li, Mg und Be, C und Si, O und S u. s. w. So geben die entsprechenden Glieder beider Reihen gleiche Formen von Verbindungen, besitzen, wie man zu sagen pflegt, gleiche Werthigkeit. Am wichtigsten ist der Umstand, daſs die Uebergänge von einem Element zu dem nächsten solche Regelmäſsigkeiten in den Verbindungsformen bieten, wie sie beim Vergleich der Wasserstoff- und der Sauerstoffverbindungen besagter Elemente sich zeigen. Diese Regelmäſsigkeit beweist, daſs die angeführten Elemente eine natürliche Reihe bilden, in welcher keine Zwischenglieder anzunehmen sind. — Aber nicht blos in den Verbindungsformen der nach der Gröſse der Atomgewichte geordneten Elemente läſst sich ein regelmäſsiger Zusammenhang beobachten, sondern auch in anderen chemischen und physikalischen Kennzeichen. Zu Anfang der Reihen kommen Körper mit stark ausgeprägtem metallischem Charakter, am Ende stehen die Repräsentanten der Metalloïde; erstere besitzen basische, letztere saure Eigenschaften; die in der Mitte stehenden Körper bilden ihren Eigenschaften nach die Uebergänge. — Die spec. Gewichte und Volume ändern sich regelmäſsig z. B. bei den Gliedern der Reihe 3. In letzterer nimmt die Flüchtigkeit bei den Anfangsgliedern ab von Na bis Si, weiterhin nimmt sie zu; dasselbe läſst sich an den Oxyden beobachten, von welchen die mittleren, $Mg\Theta$, $Al_2\Theta_3$, $Si\Theta_2$, nicht flüchtig sind. — Entsprechende Regelmäſsigkeiten, z. B. der spec. Gewichte, zeigen auch die anderen Reihen, z. B. 7., deren Uebereinstimmung in den übrigen Eigen-

Periodische Gesetzmäſsigkeit der chemischen Elemente.

Periodische Gesetzmäfsigkeit der chemischen Elemente.

schaften mit der vorhergehenden Reihe keiner weiteren Erklärung bedarf. Ueberhaupt sind solche Zusammenstellungen, wie die Tabelle bei näherem Vergleich erkennen läfst, für alle Elemente giltig, was auf eine innige Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von deren Atomgewichten hinweist. Alle Functionen nun, durch welche diese ausgedrückt wird, kennzeichnen sich als periodische. Erst verändern sich die Eigenschaften der Elemente entsprechend den zunehmenden Atomgewichten, dann wiederholen sie sich in einer neuen Reihe von Elementen, einer neuen Periode, mit derselben Regelmäfsigkeit, wie in der vorhergehenden Reihe. Daher kann das periodische Gesetz folgendermafsen ausgedrückt werden : *Die Eigenschaften der Elemente,* und folglich auch der aus Ihnen gebildeten einfachen und zusammengesetzten Körper, *befinden sich in periodischer Abhängigkeit von deren Atomgewichten.* — Mendelejeff erörtert näher die Länge einer Periode, oder besser die Anzahl der Glieder einer Periode, unterscheidet dabei eine kleine Periode oder Reihe von 7 Gliedern von einer grofsen Periode aus 17 Gliedern, macht darauf aufmerksam, dafs die Glieder der paaren Reihen untereinander, sowie der unpaaren Reihen untereinander eine gröfsere Analogie zeigen, z. B. die der vierten und sechsten Reihe unter einander mehr Aehnlichkeit bieten als mit den Gliedern der fünften oder siebenten Reihe. In den Gliedern paarer Reihen tritt mehr der metallische basische Charakter hervor, während die entsprechenden Glieder unpaarer Reihen eher saure Eigenschaften besitzen. — Die Differenz unter den Atomgewichten der auf einander folgenden paaren Reihen ist ungefähr = 46, während die Elemente der zweiten und vierten Reihe in den Atomgewichten eine Differenz von blos 32 bis 36 zeigen. Dadurch werden die scheinbaren Abweichungen erklärt, indem auch das gegenseitige Verhältnifs der Elemente in ihren Eigenschaften ein verschiedenes sein müsse. In Folge der besonderen an den Gliedern der zweiten Reihe beobachteten Erscheinungen

bezeichnet sie Mendelejeff als *typische* Elemente und rechnet zu ihnen aufser H auch Na und Mg. Diese typischen Elemente entsprechen den Anfangsgliedern homologer Reihen, welche bekanntlich nicht alle Eigenschaften der höheren Homologen besitzen. — Indem hier auf die näheren Ausführungen Mendelejeff's nur verwiesen werden kann, sei noch erwähnt, dafs Derselbe weiterhin einige Folgerungen aus dem periodischen Gesetze genauer betrachtet und dasselbe anwendet : 1) zur Systematik der Elemente; 2) zur Bestimmung des Atomgewichts ungenügend untersuchter Elemente; 3) zur Bestimmung der Eigenschaften bis jetzt unbekannter Elemente; 4) zur Correction der Gröfse der Atomgewichte; 5) zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über die chemischen Verbindungsformen. In diesen Richtungen deutet schon die obige Zusammenstellung die Grundzüge an.

System der Elemente.

R. Gerstl (1) macht darauf aufmerksam, dafs die Ideen von Mendelejeff (2) über ein natürliches System der Elemente vor einigen Jahren bereits von Odling (3) ausgesprochen worden seien.

Mendelejeff (4) hat sich den eben erwähnten Artikel nicht verschaffen können, glaubt aber aus den Werken Odling's schliefsen zu dürfen, dafs entweder Odling's System von dem Seinigen verschieden sei, oder dafs Dessen früheres dem Seinen ähnliches System von Demselben als mangelhaft aufgegeben worden sei. Mendelejeff macht noch einige weitere Prioritätsbemerkungen hinsichtlich der einschlägigen Abhandlungen von Lothar Meyer (5), von Blomstrand (6) und von Baumhauer (7).

M. Zängerle (8) macht ebenfalls auf gewisse Regel-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 132. — (2) Jahresber. f. 1869, 11. — (3) Watt's Dictionary of Chemistry, Artikel „Atomic Weights". — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 348. — (5) Jahresber. f. 1870, 9. — (6) Daselbst 15. — (7) Daselbst 14. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 571 bis 574.

mäfsigkeiten in den Zahlenwerthen der Atomgewichte und auf die Beziehungen derselben zu den Eigenschaften der Elemente aufmerksam.

Werthigkeit, Quantivalenz.

F. W. Clarke (1) stellt Betrachtungen an über die Werthigkeitslehre.

C. W. Blomstrand (2) erörtert die Frage über die Verbindungswerthe der Grundstoffe. Zunächst theilt Derselbe Seine Ansichten über die allgemeinen Verbindungsgesetze der Elemente mit besonderem Hinblick auf die Metallammoniake kurz mit und dann geben Ihm die Ergebnisse von Cleve's (3) fortgesetzten Untersuchungen über die Platinbasen besonderen Anlafs, auf diese allgemeinen Fragen noch einmal zurückzukommen. Blomstrand findet die Ansicht bestätigt, wonach die Verbindungswerthe der Grundstoffe nach bestimmten Gesetzen wechselnd und veränderlich sind, die Ihm als natürliche Folge aus der älteren chemischen Auffassung hervorzugehen schien.

Ch. R. A. Wright (4) führt die Werthigkeiten einiger Elemente zurück auf die hypothetische Werthigkeit hypothetischer Uratome (ultimate atom) eines jeden Elements. Das Sauerstoffatom O = 16 ist zusammengesetzt aus zwei je dreiwerthigen Uratomen w = 8; das Stickstoffatom N = 14 aus drei je dreiwerthigen Uratomen v = $4^2/_3$ u. s. w. Eine verschiedene Bindungsweise der Uratome erklärt den Wechsel der Werthigkeit der bekannten Elementatome.

Structurformeln.

H. Kolbe (5) nennt in einem Aufsatz über die Structurformeln und die Lehre von der Bindung der Atome die neuere Art, die Constitution oder Structur der chemischen Verbindungen zu erklären, einen Irrweg und setzt den Unterschied der Grundsätze aus einander, von welchen Er

(1) Chem. News **23**, 86. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 40, 689. — (3) Vgl. diesen Jahresber. bei „Platinbasen". — (4) Chem. News **24**, 189. — (5) J. pr. Chem. [2] **3**, 127; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 459.

bei den Untersuchungen über die chemische Constitution der organischen Verbindungen ausgeht.

Ad. Claus (1) erwidert vom Standpunkt der Chemiker, welche Structurformeln schreiben.

G. C. Wittstein (2) erinnert Kolbe's Aufsatz gegenüber daran, dafs Er schon vom Jahre 1856 an, also seit 15 Jahren, gegen den Typenschwindel in wiederholter und ausführlicher Motivirung protestirt habe, und zwar in den ersten 5 Jahren ganz allein. Kolbe und Mohr ignorirten völlig, wer Ihnen vorgearbeitet, d. h. die Bahn gebrochen habe. Da Sein Zweck, Vernichtung des Schwindels, erreicht sei, so fechte Ihn das Uebrige weniger an. Für Structur und sonstige chemische Verirrungen begnüge Er Sich jetzt nur noch mit der Waffe der Satyre.

Chemische Atomtheorie und Constitutionsformeln.

S. Cannizzaro (3) theilt geschichtliche Bemerkungen und Betrachtungen mit über die Anwendung der chemischen Atomtheorie und der Formeln zum Ausdruck der Constitution der Verbindungen.

Atomtheorie.

E. J. Mills (4) giebt Betrachtungen über die Atomtheorie.

Atomgewichtstabellen.

A. R. Leeds hat die Mittheilung von chemischen Tabellen fortgesetzt (5), indem Er zunächst (6) die revidirten Atomgewichte gemäfs der alten Chemie nebst den betreffenden Forschern und dann (7) die Atomgewichte nebst zugehörigen Logarithmen und Werthigkeiten gemäfs der neuen Chemie zusammenstellt.

Chemische Nomenclatur.

Filopanti (8) schlägt eine neue chemische Nomenclatur vor.

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 266; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 459. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 20, 575; N. Jahrb. Pharm. 36, 217; Russ. Zeitschr. Pharm. 10, 577. — (3) Gazz. chim. ital. 1, 213, 293, 389, 567, 629. — (4) Phil. Mag. [4] 42, 112. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1870, 18. — (6) Chem. News 23, 30. — (7) Chem. News 23, 41. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 415.

Typo-Nucleus-Theorie.

O. Richter (1) entwickelt Seine Typo-Nucleus-Theorie und detrachtet in dem Licht derselben die chemische Constitution des Glycolalkohols und seiner Heterologen.

Constitution von Salzen.

J. A. Wanklyn (2) macht einige Bemerkungen über Constitution von Salzen unter Zugrundelegung eines dreiwerthigen Natriums.

Natur des Hydratwassers.

Fr. Mohr (3) hat aus den Landolt'schen (4) Tafeln eine Anzahl Gruppen von isomeren Körpern, welche fette Säuren, deren Aether und Aldehyd in sich schliefsen, mit den dazu gehörigen Angaben über Siedepunkt, specifisches Gewicht und Brechungsindex ausgezogen und kommt unter der Voraussetzung, dafs die Säurehydrate fertiges Wasser enthalten, da man es durch jede schwache oder starke Basis austreiben kann, zu dem Schlufs, dafs wenn in einer Verbindung der Wasserstoff schon zu Wasser verbunden ist, er 1) den Brechungsindex erniedrigt, 2) den Siedepunkt und 3) das specifische Gewicht erhöht.

Affinität.

Fr. Mohr (5) hat einen Aufsatz über die absolute Gröfse der chemischen Bewegung veröffentlicht. Letztere definirt Mohr als diejenige Menge lebendiger Kraft, welche nicht als Wärme, sondern als Qualität (Gaszustand, Siedepunkt, Erstarrungspunkt u. s. w.) an den Körpern haftet und die gewöhnlich mit dem Nichts sagenden Ausdruck Affinität bezeichnet wird.

Abschwächung der chemischen Kraft durch Beimengungen.

W. Müller (6) hat eine Arbeit über die Abschwächung der chemischen Kraft des *Wasserstoffs* und des *Kohlenoxyds* bei der *Reduction des Eisenoxyduloxyds* durch Beimengung fremder Gase ausgeführt. Einleitend macht Derselbe gegenüber den Untersuchungen von Deville (7) über die Einwirkung von Wasser auf Eisen und von Wasserstoff auf

(1) Chem. News **24**, 279, 296; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 858. — (2) Chem. News **24**, 88. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 156. — (4) Jahresber. f. 1864, 103. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 237. — (6) Pogg. Ann. **144**, 609 bis 626. — (7) Jahresber. f. 1870, 335.

Eisenoxyduloxyd auf Seine (1) früheren Arbeiten über denselben Gegenstand aufmerksam. Müller fafst die allgemeinen (2) Hauptresultate Seiner Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen : 1) Ein Gemenge von Eisen und Eisenoxyduloxyd in einer Atmosphäre aus Wasserdampf und Wasserstoff oder aus Kohlensäure und Kohlenoxyd bei einer bestimmten Temperatur erhitzt, ruft ein constantes Verhältnifs der Gase hervor und wird nachher von denselben nicht mehr verändert. 2) Die Einwirkung der nicht nachweisbar sich chemisch verbindenden Gase auf einander ist eine allgemeinere Erscheinung. 3) Die Wirkung verschiedenartiger beigemengter Gase ist nicht einfach von ihrem spec. Gewicht abhängig, sondern sie ändert sich mit der stofflichen Natur derselben.

J. H. Gladstone und A. Tribe (3) haben „ein Gesetz in chemischer Dynamik“ erkannt durch Beobachtung von Vorgängen bei Zerlegung von Metallsalzen durch ein kräftigeres Metall. In 72 cbcm einer Salzlösung von bekanntem Gehalte und bei einer Temperatur von 12° wurde eine vollkommen reine Metallplatte von 3230 g Oberfläche nach vorangegangener Wägung gebracht und zehn Minuten nach der bald eingetretenen Reaction die Platte herausgenommen und gewaschen. Der Gewichtsverlust gab die Menge des in Lösung eingegangenen Metalls und stellte die „chemische Thätigkeit“ vor. Folgende Tabelle giebt die mit salpeters. Silberoxyd und metallischem Kupfer gewonnenen Zahlen : Chemische Dynamik.

(1) Jahresber. f. 1866, 100; f. 1868, 184. — (2) Bezüglich der besonderen Einzelergebnisse vgl. diesen Jahresbericht bei „Eisen“. — (3) Chem. News **24**, 4; Lond. R. Soc. Proc. **19**, 498; Chem. Soc. J. [2] **9**, 1123; Phil. Mag. [4] **42**, 226; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 565.

Chemische Dynamik.

| Silbernitratlösung | | Gelöstes Kupfer | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Verhältnifszahl | Salzprocente | beobachtetes Gewicht | Mittel | theoretisch | Unterschied |
| 1 | 0·3541 | 0·0045, 0·0050 | 0·00475 | 0·00455 | + 0·0002 |
| 2 | 0·7083 | 0·0135, 0·0140 | 0·01375 | 0·01365 | + 0·0001 |
| 3 | 1·0623 | 0·0240, 0·0250 | 0·0245 | 0·0259 | — 0·0014 |
| 4 | 1·4166 | 0·0240 | 0·0420 | 0·0409 | + 0·0011 |
| 5 | 1·7705 | 0·0600 | 0·0600 | 0·0583 | + 0·0017 |
| 6 | 2·1245 | 0·0786 | 0·0785 | 0·0790 | — 0·0005 |
| 7 | 2·4788 | 0·0975 | 0·0975 | 0·0994 | — 0·0019 |
| 8 | 2·8332 | 0·1230, 0·1230 | 0·1230 | 0·1228 | + 0·0002 |
| 9 | 3·1873 | 0·1510, 0·1480 | 0·1495 | 0·1481 | + 0·0014 |
| 10 | 3·5415 | 0·1680, 0·1670 | 0·1675 | 0·1749 | — 0·0074 |
| 11 | 3·8956 | 0·1955 | 0·1955 | 0·2035 | — 0·0080 |
| 12 | 4·2497 | 0·2170, 0·2285, 0·2310, 0·2200 | 0·2241 | 0·2336 | — 0·0095 |
| 14 | 4·9580 | 0·2740 | 0·2740 | 0·2982 | — 0·0242 |
| 16 | 5·6664 | 0·3270 | 0·3270 | | |
| 20 | 7·0830 | 0·4540, 0·4100 | 0·4320 | | |
| 24 | 8·4994 | 0·5400 | 0·5400 | | |
| 30 | 10·6245 | 0·6850 | 0·6850 | | |
| 32 | 11·3328 | 0·7100 | 0·7100 | | |
| 40 | 14·166 | 0·8440, 0·9090 | 0·8765 | | |
| 48 | 16·999 | 1·069 | 1·069 | | |
| 60 | 21·246 | 1·359 | 1·359 | | |
| 70 | 24·788 | 1·580 | 1·580 | | |

In den ersten Gliedern dieser Reihe ergiebt *der zweifache Procentgehalt an Silbersalz die dreifache chemische Thätigkeit.* Die theoretischen Zahlen sind nach der Formel $c = Cp^{\frac{\log 3}{\log 2}}$ gefunden, wo c die chemische Thätigkeit, p die verhältnifsmäfsige Menge des Salzes und C eine Constante bedeuten. Bis zum neunten Gliede stimmen die berechneten mit den beobachteten Zahlen genau überein, dann hört das Gesetz auf und über etwa 7 Proc. Salzgehalt steht die chemische Thätigkeit in directem Verhältnifs mit der Stärke der Lösung. Die Stellung der Platte in der Lösung ist ohne Einflufs auf das Gesetz. — Aehnliche Versuchsreihen wurden ausgeführt mit Zink und Kupferchlorid, Zink und Kupfersulfat, Zink und Bleinitrat, Eisen und Kupfersulfat und mit anderen Combinationen. In allen Fällen, wo die Lösung schwach und die Wirkung

einfach war, fand sich das Gesetz der dreifachen chemischen Wirkung für zweifache Lösungsstärke bestätigt. Chemische Dynamik.

Das Aufhören der Regelmäfsigkeit mit 3·5 Proc. Salzgehalt war unabhängig von der Flüssigkeitsmenge oder von der Einwirkungszeit. Bei Versuchen mit sehr schwachen Lösungen wurde die Einwirkungszeit vermehrt und so das Gesetz bestätigt gefunden, welches richtig ist bei Flüssigkeiten, die 1 g Kupfer in der Stunde lösen, wie bei solchen, die nur 0·000001 g lösen. — Die Einfachheit und der weite Umfang des (2-3) Gesetzes scheinen anzudeuten, dafs es ein fundamentales in chemischer Dynamik ist.

Gladstone und Tribe (1) haben in weiteren „Versuchen über chemische Dynamik" eine Kupferplatte in eine Lösung von Kupfernitrat und eine Silberplatte in eine Lösung von Silbernitrat gestellt und die Platten durch einen Draht, die Lösungen durch eine poröse Zelle mit einander verbunden. Bald begannen Silberkrystalle auf der Silberplatte sich zu bilden, während das Kupfer in Lösung ging, und nach einigen Stunden war alles Silber aus der Flüssigkeit abgeschieden worden. Der Verlust an der Kupferplatte war beinahe genau so viel, wie aus der Menge des ursprünglich in Lösung gewesenen Silbernitrats berechnet werden konnte. Das salpeters. Kupferoxyd verblieb zum gröfsten Theil in der Zelle, wo es ursprünglich gewesen; das spec. Gewicht der Lösung war von 1·015 auf 1·047 gestiegen. Ein ähnlicher Versuch wurde mit Kupfer und Zink in bezüglich schwefels. Kupferoxyd und schwefels. Zinkoxyd angestellt. Metallisches Kupfer fand sich auf der Kupferplatte niedergeschlagen und das spec. Gewicht der Zinksalzlösung hatte zugenommen von 1·123 zu 1·139. — Um zu erfahren, ob die Menge des in gleichen Zeiten abgesetzten Silbers nicht nur von der gelösten Silbermenge, sondern auch von der den zwischenliegenden

(1) Chem. News **24**, 68; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 797.

Chemische Dynamik.

Raum überbrückenden Kupfersalzmenge abhänge, wurde in verschiedenen Versuchen bei constanter Silbernitratmenge die Kupfernitratmenge äquivalentweise vermehrt. Dadurch zeigte sich eine Zunahme der ausgeschiedenen Silbermenge, welche die doppelte war bei siebenfacher Stärke der Kupfersalzlösung, und eine allmälig geringer werdende Wirkung weiterer Zusätze. Diese Beschleunigung findet auch durch verschiedene andere Nitrate statt, wie folgende Tabelle ersehen läfst, welche zugleich den Einflufs der Natur des mit der Salpetersäure verbundenen Metalls zeigt. Oberfläche der Platten : 3230 qmm; Volum der Lösung : 72 cbcm mit einem Gehalt von 2·8 Proc. Silbernitrat; Temperatur : 18⁰; Zeit : 5 Minuten.

| Lösung | | | gelöstes Kupfer | Zunahme in Procenten |
|---|---|---|---|---|
| Silbernitrat | | | 0·0703 g | |
| „ | + 1 Aeq. | Magnesiumnitrat | 0·1010 | 43·6 |
| „ | „ | Calciumnitrat | 0·1003 | 42·6 |
| „ | „ | Natriumnitrat | 0·0957 | 36·1 |
| „ | „ | Kupfernitrat | 0·0965 | 37·2 |
| „ | „ | Kaliumnitrat | 0·1047 | 48·9 |
| „ | „ | Strontiumnitrat | 0·1040 | 47·9 |
| „ | „ | Cadmiumnitrat | 0·1030 | 46·5 |
| „ | „ | Baryumnitrat | 0·0987 | 40·3 |
| „ | „ | Bleinitrat | 0·0945 | 34·4 |

Gladstone und Tribe (1) theilen ferner einige neuere Beobachtungen und deren Erklärungen mit betreffs der Einwirkung von Silbernitrat auf Kupferplatten in verschiedenen Stellungen.

Wirkung des Drucks auf chemische und physikalische Vorgänge.

Fr. Pfaff (2) hat Versuche über die Wirkungen des Drucks auf chemische und physikalische Vorgänge angestellt. Derselbe fand das von Cailletet (3) erhaltene Versuchsresultat bestätigt, wonach hohe Druckgrade zur Folge haben, dafs sonst sehr energisch auftretende chemi-

(1) Chem. News 24, 76; Chem. Soc. J. [2] 9, 1008. — (2) N. Jahrb. Min. 1871, 834. — (3) Jahresber. f. 1869, 25, 28.

sche Wirkungen zweier Stoffe auf einander ausbleiben. Bei 10 bis 15° war durch einen Druck von 55 bis 60 atm die Gasentwickelung bei Berührung eines Kalkspathkrystalls mit verdünnter Salpetersäure vollständig gehemmt. Bei 15 bis 20° war zum mindesten ein Druck von 80 atm erforderlich, um die Entwickelung des Wasserstoffgases aus Zink und Schwefelsäure aufzuheben. Auch wo es sich nicht um einen Zersetzungs- und Gasentwickelungsprocefs handelt, hebt der Druck die chemische Verwandtschaft auf. Bei Drucken von 40 atm und von 30 atm nahm Gyps bei mehrtägiger Berührung mit Wasser keine bemerkenswerthe Menge von letzterem auf. Bei 50 atm nahm Filtrirpapier kein Wasser auf bei eintägiger Einwirkung, bei 12 atm keine Kupfervitriollösung in zehn Tagen. Eine vierfache Lage von Filtrirpapier zwischen zwei vollkommen ebenen Glasplatten liefs schon bei einem Drucke von 3 atm Indigolösung nicht mehr eindringen. — Aus diesen Versuchen geht jedenfalls so viel mit Sicherheit hervor, dafs weder chemische Vorgänge noch physikalische, wenn dieselben eine Raumvergröfserung beanspruchen, unter allen Umständen eintreten, sondern dafs die Kraft, welche diese Raumvergröfserung herbeizuführen strebt, eine in bestimmte, und zwar nach den wenigen Versuchen nicht sehr weit gesteckte, Grenzen eingeschlossene ist.

Wirkung des Drucks auf chemische und physikalische Vorgänge.

Alb. Mousson (1) veröffentlicht Bemerkungen über die Theorie der Capillarerscheinungen. Zu den drei Hauptgesetzen, auf welche die Physiker die Erklärung der einzelnen Erscheinungen und selbst die numerische Berechnung derselben gründen, ist man seither nur mit einem bedeutenden Aufwand mathematischer Entwickelungen gelangt. Es sind diefs : 1) das Gesetz des Cohäsionsdrucks; das Gesetz des Randwinkels; 3) das Gesetz der gebenen Flüssigkeitsmenge. Zu diesen Gesetzen ist nun

Theorie der Capillarerscheinungen.

(1) Pogg. Ann. 142, 405.

Theorie der Capillarerscheinungen.

Mousson auf sehr einfache Weise gelangt, indem Er von vornherein den beiden Constanten die angemessene mechanisch-physikalische Bedeutung gab. Die für jede Flüssigkeit eigenthümliche, auf Bildung der Flächeneinheit Oberflächenschicht fallende Molekulararbeit wird durch die *Cohäsionsconstante* $\gamma$ dargestellt, welche immer eine negative Gröſse sein muſs, wenn nach Annahme die freie Oberfläche stets einer Auflockerung entspricht. Ganz analog bezeichnet die *Adhäsionsconstante* $\alpha$ die Molekulararbeit, welche zur Bildung der Einheit Wandschicht aus homogener Flüssigkeit aufgewendet wird, wobei nothwendig auch die von der Wand ausgehenden Kräfte mit in Betracht fallen. Uebrigens erkenne man auch bei dieser Behandlung, welche von der Natur der Molekularkräfte ganz absieht, daſs die gewonnenen, in den erwähnten Gesetzen sich ausdrückenden, einfachen Resultate nur erste Annäherungen seien.

E. Roger (1) giebt mathematische Entwickelungen zur Theorie der Capillarerscheinungen. Unter Zurückweisung der Annahme von Poisson, daſs hauptsächlich in Folge von Dichteänderungen die anziehende Kraft zwischen zwei Molekülen nicht allein von ihrer Entfernung, sondern auch von ihrer Tiefe unter der Oberfläche abhänge, unterscheidet Roger ausdrücklich drei Fälle, je nachdem die sich anziehenden Moleküle beide auf der Oberfläche, oder beide im Inneren der Masse, oder das eine im Inneren, das andere auf der Oberfläche liegen.

Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander.

C. Marangoni (2) veröffentlicht einen Auszug Seiner Untersuchungen (3) über die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen. Derselbe faſst alles die Ausbreitung und Zusammenziehung der Tropfen Betreffende in folgenden Gesetzen zusammen :

(1) Compt. rend. **72**, 848. — (2) Pogg. Ann. **143**, 337 bis 354. — (3) Sull' espansione delle goccie di un liquido galleggiante sulla superficie di altro liquido. (Pavia, tip. Fusi. Agosto 1865).

1) Eine jede Flüssigkeit hat eine eigene Oberflächenspannung, welche sich bei der Erscheinung der Tropfenausbreitung in dynamischer Thätigkeit offenbart. 2) Die gemeinschaftliche Oberfläche zweier Flüssigkeiten hat eine geringere Oberflächenspannung als die Differenz der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten selbst (mit Ausnahme des Quecksilbers). 3) Wenn man deshalb die Tropfen einer mit weniger Cohäsion versehenen Flüssigkeit auf eine mit mehr Cohäsion versehene schüttet, wird dieser sich ausbreiten müssen; im entgegengesetzten Falle bleibt der Tropfen unbeweglich und in Linsenform sitzen. Wenn man daher die Flüssigkeiten je nach ihrer Oberflächenspannung oder Capillarconstanten in eine steigende Rangordnung stellt, wird man sehen, dafs eine jede Flüssigkeit sich auf allen nächstfolgenden ausbreitet, wogegen sich keine auf der ihr vorangehenden ausbreitet, sondern in Tropfenform darauf sitzen bleibt (1). — Marangoni beschreibt dann die verschiedenen Erscheinungen, welche die Ausbreitung darbietet, insbesondere diejenige von Olivenöl auf einer recht weiten Wasseroberfläche.

Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander.

E. Budde (2) theilt ein neues Experiment und einige Bemerkungen zur Theorie des Leidenfrost'schen Tropfens mit. Von dem Schlufs ausgehend: „der Leidenfrost'sche Tropfen schwebt, wenn der unter ihm befindliche Dampf im Stande ist, den Druck der Atmosphäre plus dem Gewicht des Tropfens zu tragen; nimmt man den ersteren fort, so mufs eine viel geringere Dampfspannung ausreichen, um das Phänomen hervorzurufen“ stellte Budde mit Hülfe der Luftpumpe unter 10 cm Spannung Leidenfrost'sche Tropfen von Wasser auf einer Unterlage von weniger als 100° dar. Hiernach folgt 'e Kraft, welche den Tropfen trägt, den Gesetzen des

Leidenfrost'scher Tropfen.

(1) Vgl. Lüdtge und Mensbrugghe Jahresber. f. 1869, 38, 39; bresber. f. 1870, 37, 38. — (2) Pogg. Ann. 142, 158; Phil. Mag. 41, 322; im Ausz. Chem. News 24, 30.

Leidenfrost'scher Tropfen.

Dampfdrucks. In Seinen Bemerkungen über die Bewegungsformen des Leidenfrost'schen Tropfens weist Budde nach, dafs die Form des Tropfens vor allem von der Form der Schale abhängt und geht näher auf den sich zeigenden Zusammenhang ein.

R. Colley (1) hat ebenfalls Versuche angestellt über das Leidenfrost'sche Phänomen. Derselbe betrachtet den Leidenfrost'schen Tropfen als eine in einem gasförmigen Mittel freischwebende Flüssigkeit und fand diese Anschauung gerechtfertigt durch eine Messung des Abstands eines solchen, durch den Drahtring eines Stativs festgehaltenen, Tropfens von einer eben geschliffenen Platinscheibe mittels eines Kathetometers bei hinter dem Tropfen brennender Kerze. Der bewegungslose Tropfen war von der bis zum anfangenden Glühen erhitzten Scheibe durch eine vollkommen continuirliche glänzende Lichtlinie getrennt, deren Breite Colley auf etwa 0·15 bis 0·25 mm veranschlagt. Gegen die Ränder des Sphäroïds nahm sie rasch zu. — Die *Temperatur der Tropfen* hat Colley indirect auf calorimetrischem Wege bestimmt, indem Er sie in eine abgewogene Menge Wasser von bekannter Temperatur gofs u. s. w. Nach einer gröfseren Zahl von Versuchen bei Temperaturen zwischen 237 bis 780° mit Tropfen von 5 bis 24 g Gewicht, welche Temperaturen zwischen 90·5 bis 100·4° zeigten, ist ein gröfseres Sphäroïd wärmer als ein kleineres. Diese Erscheinung erklärt Colley durch die verhältnifsmäfsig langsamere Verdampfung bei mit der Masse nicht in gleichem Verhältnifs zunehmender Oberfläche und bei dem leichteren Entweichen des Dampfs an der unteren Fläche eines kleineren Tropfens. Der geringe Einflufs, den die Temperatur der Schale auf die des Sphäroïds ausübte, könne vielleicht zum Theil aus demselben Grunde erklärt werden. Die allge-

(1) Pogg. Ann. **143**, 125 bis 142.

mein angenommene Ansicht, die Temperatur der Flüssigkeiten in sphäroïdalem Zustand liege stets unter ihrem Siedepunkt, ist nach Colley gänzlich unhaltbar. Auch konnte Derselbe nie eine Bildung von Dampfblasen im Inneren des Sphäroïds bemerken.

W. Thomson (1) stellt Betrachtungen an über das Dampfgleichgewicht an gekrümmten Flüssigkeitsoberflächen. Dampfgleichgewicht an Flüssigkeitsoberflächen.

E. Villari (2) hat Untersuchungen über die Elasticität des Kautschuks ausgeführt. Hinsichtlich der Elasticität des Dehnens wurden an 2 mm bis gegen 9 mm dicken Fäden mit angehängten Gewichten die Längen und Verlängerungen vermittels eines Kathetometers bestimmt. Hinsichtlich der Volumveränderung wurden Volum und Dichtigkeit des Kautschuks unter verschiedenen Zuggröfsen mit der hydrostatischen Wage bestimmt, dann die Länge gemessen und dadurch der Durchmesser bei verschiedenen Spannungen ermittelt. Auf solche Weise gelang es leicht, das Verhältnifs zwischen der Verlängerung des Fadens und der Zusammenziehung seines Querschnitts zu bestimmen. Aus den zahlreichen, in Tabellen zusammengestelltsn Versuchswerthen leiten sich folgende allgemeinere Ergebnisse ab. Das Kautschuk hat, verschieden von allen anderen bekannten Körpern, drei *Elasticitätscoëfficienten*, einen ersten oder grofsen, gleichsam constanten und manchmal = 13 oder 14; einen dritten oder kleinen, ebenfalls gleichsam constant und manchmal vor dem Abreifsen gleich 0·0034; und endlich einen mittleren oder veränderlichen, der rasch abnimmt und den ersten mit dem dritten Coëfficienten verknüpft. Für die untersuchten dünnen Fäden ist Villari genöthigt den allgemeinen Satz anzunehmen: 1) dafs der grofse Elasticitätscoëfficient anhält bis das Elasticität des Kautschuks.

(1) Phil. Mag. [4] **42**, 448 aus Edinb. R. Soc. Proc. 1869-70. — (2) Pogg. Ann. **143**, 88 bis 100, 290 bis 305.

Elasticität des Kautschuks.

Kautschuk die doppelte seiner ursprünglichen Länge erreicht hat; 2) dafs der mittlere andauert bis es eine vierfache Länge angenommen hat und 3) dafs von dieser Länge an der kleine Coëfficient beginnt. Hierbei ist in Betracht zu ziehen, dafs der Elasticitätscoëfficient (was den grofsen betrifft) in den dünnen Fäden gröfser ist als in den dicken. Was die *Volumänderungen* anlangt, so nimmt das spec. Gewicht des Kautschuks fortwährend mit dem Zuge ab, folglich das Volum desselben entsprechend zu. Nach Villari hängt die grofse Elasticität des Kautschuks oder besser die Eigenschaft sich verlängern zu können vorzüglich von einer leichten Verschiebbarkeit seiner Theilchen ab. Aus einer transversalen Lage häufen sich diese in einer longitudinalen an, wodurch es sich bei einem Volumzuwachs, nicht gröfser als er bei anderen Körpern vorkommt, viel stärker als alle diese verlängert. Das Kautschuk, gleichsam eine teigige Masse, verlängert sich wenn man es zieht, und natürlicherweise je mehr die Seitentheilchen schon verschoben sind, desto weniger sind sie innerhalb der Elasticitätsgrenze geschickt es zu thun, wodurch das Kautschuk einen abnehmenden Elasticitätscoëfficienten haben mufs. Auch müssen diese Verschiebungen der Theilchen bei der Verlängerung des Fadens in einem sehr dicken Faden ausgedehnter sein als in einem dünnen und daher (wenn nicht auch aus anderen Gründen) dehnt jener sich weniger aus als dieser. — Nach Villari haben die von Ihm gefundenen Werthe keine absolute Bedeutung, weil auch mit Fäden von derselben Fabrikation und Dicke ziemlich verschiedene Werthe erhalten wurden. — Einen die Ausdehnung des Kautschuks beim Erwärmen erweisenden Versuch von Pierre Thomas (1), wonach ein Stück Kautschuk, welches schwerer ist als Wasser, darin leichter wird und auf demselben schwimmt, wenn man das Wasser er-

(1) Les Mondes, 8. Avril et 6. Mai 1869.

wärmt, hat Villari mit demselben Resultat wiederholt. Das vulkanisirte Kautschuk ist aber oft viel dichter als das Wasser, wodurch man das erwähnte Resultat nicht erhält. Der Versuch gelingt viel besser, wenn man das Kautschuk leichter nimmt als das Wasser und es durch Anheftung kleiner Stücke von Eisendraht ein wenig schwerer macht. Die *Ausdehnung* des nicht gespannten Kautschuks beim Erwärmen ist daher stärker als diejenige des Wassers.

Wärmeentwickelung beim Ausziehen des Kautschuks.

E. Villari (1) hat ferner die Wärmeentwickelung beim Ausziehen des Kautschuks untersucht mittelst einer mit einem Galvanometer verbundenen Melloni'schen Thermosäule. Das Kautschuk erwärmte sich beim Ausziehen und erkältete sich beim Zusammenziehen in Uebereinstimmung mit den Arbeiten von Joule (2), von Govi (3) und von Pierre (4). Neu sei wohl die Thatsache, daſs die Temperaturerhöhung beim Ausziehen im absoluten Werthe gröſser ist als die Temperaturerniedrigung beim Zusammenziehen. Diese Erscheinung finde ihre Erklärung darin, daſs die auf das Ausdehnen des Kautschuks verwandte Kraft nicht ganz bei der Zusammenziehung desselben wieder erzeugt werde, was aus der von Ihm gemachten Beobachtung kervorgehe, daſs das Kautschuk beim Hinzufügen gegebener Gewichte sich mehr verlängere als es sich beim Fortnehmen dieser Gewichte verkürze.

Einfluſs der Wärme auf die Elasticität des Kautschuks.

G. Schmulewitsch (5) hat den Einfluſs der Wärme auf die Elasticität des Kautschuks untersucht. Da, wie Joule fand, bei der Ausdehnung des Kautschuks Wärme nicht absorbirt, sondern frei wird, so konnte man schon theoretisch voraussetzen, daſs das Kautschuk beim Erwärmen nicht länger sondern kürzer werden müsse. Der

(1) Pogg. Ann. **144**, 274 bis 280. — (2) Jahresber. für Physik von Fr. Zamminer f. 1857, 32. — (3) Les Mondes, 22. Avril 1869. — (4) Les Mondes, 8. Avril et 6. Mai 1869. — (5) N. Péterb. Bull. **14**, 517; Pogg. Ann. **144**, 280.

Einflufs der Wärme auf die Elasticität des Kautschuks.

Versuch hat diefs vollkommen bestätigt. Bei näherer Untersuchung dieser Erscheinung fand nun Schmulewitsch, dafs das Kautschuk beim Erwärmen nicht immer kürzer wird, sondern nur bei starker Belastung; es wird im Gegentheil länger bei kleiner Belastung. Dem entsprechend zeigte es sich, dafs es für jeden beliebigen Kautschukcylinder eine gewisse mittlere Last giebt, unter welcher er bei verschiedener Temperatur ein und dieselbe Länge hat. Diese äufsere Ruhe hat sich aber als eine algebraische Summe zweier molekularen Vorgänge erwiesen. Die Wärme wirkt auf das Kautschuk einerseits indem sie es normaler Weise ausdehnt, andererseits aber indem sie seine Elasticität vergröfsert. Diese Vorgänge sind im Original durch eine graphische Darstellung veranschaulicht. Um die Elasticitätsvergröfserung des Kautschuks beim Erwärmen durch neue Beweise zu stützen, wurden die Spannungen statt durch Gewichte durch eine am einen Ende befestigte Darmseite hergestellt, deren anderes Ende mit dem experimentirten Kautschukcylinder in Verbindung war. Die Gröfse der Verkürzung des Kautschuks beim Erwärmen wurde durch die Erhöhung des Tons der Saite gemessen. Diese Erhöhung mufste nun bei niederer Spannung des Kautschuks kleiner sein als bei höherer Spannung. Die ausgeführten Versuche haben diefs vollkommen bestätigt.

Bestimmung des Schmelzpunkts organischer Körper.

J. Löwe (1) beschreibt einen durch eine Abbildung veranschaulichten Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunkts organischer Körper. Ein mit der nichtleitenden Substanz, deren Schmelzpunkt ermittelt werden soll, überzogener Platindraht wird in den Kreis eines elektrischen Stroms eingeschoben und in dem Augenblick, in welchem in Folge der allmälig steigenden Temperatur eines Quecksilberbads der Ueberzug abschmilzt, setzt der Strom einen Weckerapparat in Thätigkeit und wird am eingesenkten

(1) Dingl. pol. J. **201**, 250.

Thermometer, dessen Gang und Stand durch Einstellung eines Fernrohrs sicher verfolgt werden kann, der Schmelzpunkt abgelesen.

Th. Wimmel (1) theilt Bemerkungen mit über die Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur bei den Fetten, veranlafst durch die Mittheilungen und Vorschläge von Rüdorff (2) bezüglich desselben Gegenstands. Nach Wimmel gelingt es nicht, während des Schmelzens der Fette einen Punkt zu finden, bei welchem die Temperatur selbst nur auf kurze Zeit constant bliebe, eine Absorption der zugeleiteten Wärme läfst sich nicht bemerken. Wenn man unter Schmelzen die Erscheinung des Uebertretens aus dem festen in den flüssigen Zustand verstehe, so lasse sich mittelst des von Ihm (3) genau beschriebenen Verfahrens für jedes Fett ein Schmelzpunkt bestimmen, der bei wiederholten Versuchen mit einer und derselben Probe wenigstens in den ganzen Zahlen immer übereinstimmende Resultate zeigen werde. Alle eigentlichen Fette behalten, wenn sie durch Wärme völlig verflüssigt sind, bis mehr oder weniger weit unter den Schmelzpunkt ihre flüssige Form bei. Endlich sinke die Temperatur längere Zeit nicht mehr, sondern bleibe constant, bis das Fett anfängt, feste Form anzunehmen, worauf bei mehr und mehr zunehmender Festigkeit ein bei manchen Fetten nur geringes, bei anderen sehr beträchtliches Steigen der Temperatur eintrete. Dieser Wendepunkt in der Temperatur sei für jedes Fett ein ganz bestimmter und constanter, und es lasse sich gewifs rechtfertigen, ihn als den *natürlichen Erstarrungspunkt* zu bezeichnen. Derselbe sei bei den Angaben über das Verhalten der Fette beim Schmelzen mehr als bisher und selbst mehr als der Schmelzpunkt zu berücksichtigen. Es gelinge, wenigstens bei den meisten

Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur bei den Fetten.

(1) Pogg. Ann. **142**, 471; Dingl. pol. J. **200**, 494. — (2) Jahresber. f. 1870, 47. — (3) Jahresber. f. 1868, 8.

Fetten, durch ein ähnliches Verfahren wie Rüdorff es bei dem Japanwachs angewendet hat, das Erstarren auch bei einer höheren, dem Schmelzen oft sehr nahen Temperatur hervorzurufen, wobei dann in der Regel keine Temperaturerhöhung eintrete. Nichtsdestoweniger sei dieser letztere Fall immer ein künstlich hervorgerufener, während das natürliche Verhalten das erst beschriebene sei. Diefs Verhalten sei nur den eigentlichen Fetten, also den Substanzen eigen, welche bei der Verseifung Glycerin geben. Bei *Bienenwachs* und *Wallrath*, welche nicht den Fetten im engeren Sinne angehören, falle der Schmelzpunkt mit dem Erstarrungspunkt immer zusammen. Rüdorff scheine eine Temperaturerhöhung während des Erstarrens nur bei dem *Japanwachs* und dem *Rindertalg* beobachtet zu haben, bei welchen die Erscheinung allerdings sehr augenfällig sei, obschon das *Fett der Muskatnufs* sie in noch höherem Grade zeige.

Gefrieren des Wassers.

Boussingault (1) beobachtete, dafs in einem Gufsstahlrohr, dessen Wandung hinlängliche Dicke hat um als nicht ausdehnbar zu gelten, bei 4° eingeschlossenes Wasser während mehrerer Tage bei sehr niederen Temperaturen bis zu — 24° seinen flüssigen Zustand bewahrte, welcher durch die Beweglichkeit einer mit eingeschlossenen Stahlkugel angezeigt wurde. Das Gefrieren trat ein, sobald durch Oeffnen des Rohres die Ausdehnung des Inhalts ermöglicht wurde (2).

Gefrierpunkt und Dichtigkeitsmaximum von Salzlösungen.

L. C. de Coppet (3) hat ausgedehnte Untersuchungen veröffentlicht über die Erniedrigung der Temperaturen des Gefrierens und des Dichtigkeitsmaximums von Salzlösungen unter diejenigen des reinen Wassers. Nach einem

(1) Compt. rend. **73**, 77; Pogg. Ann. **144**, 326; Ann. Chem. Pharm. Suppl. **8**, 390; im Ausz. Instit. 1871, 9. — (2) Vgl. A. Mousson, Jahresber. f. 1858, 69; J. Thomson, Jahresber. f. 1850, 47. — (3) Ann. chim. phys. [4] **23**, 366 bis 405; **25**, 502 bis 553; **26**, 98 bis 121.

geschichtlichen Ueberblick schliefst Derselbe aus Seinen Versuchen, dafs die *übersättigten* Lösungen, ganz wie die gewöhnlichen, einen festen Gefrierpunkt haben, welcher von der Natur des Salzes und dem Concentrationsgrad abhängt. Demgemäfs zieht de Coppet auch die übersättigten Lösungen in den Bereich Seiner Gefrierpunktsbeobachtungen, die sich daher häufig auf Lösungen bis zu bedeutend höherem, mitunter mehrfachem Salzgehalt erstrecken, als ihn die concentrirteste Lösung Rüdorff's (1) zeigt. Hierauf wendet de Coppet Seine gesammten Versuchsergebnisse an zur Ermittelung der chemischen Constitution der Lösungen. Als Ausgangspunkt dient Ihm dabei die Arbeit von Rüdorff (2) über das Gefrieren. Bezeichnet man durch M den Gehalt an wasserfreiem Salz in 100 Th. Wasser und durch E die Erniedrigung des Gefrierpunkts der Lösung unter 0°, so hatte Rüdorff gefunden, dafs das Verhältnifs $\frac{E}{M}$ bald constant ist, bald mit wachsendem M zunimmt, und angenommen, dafs in dem ersteren Falle die Salze in wasserfreiem Zustand sich in den Lösungen befinden, in dem zweiten dagegen in Verbindung mit einer gewissen Zahl r von Hydratwasseratomen, so dafs, wenn $M_r$ den Gehalt an diesem Hydrat in 100 Th. Wasser bezeichnet, nun das Verhältnifs $\frac{E}{M_r}$ constant ist. De Coppet erkennt einen dritten Fall, wonach $\frac{E}{M}$ abnimmt mit wachsendem M, und findet ferner, dafs manchmal bei zunehmendem $\frac{E}{M}$ man keinen solchen Werth von r berechnen kann, für welchen $\frac{E}{M_r}$ constant wird. Zur Erklärung dieser beiden Fälle nimmt de Coppet in den fraglichen Lösungen eine theilweise Zersetzung (Dissocia-

Gefrierpunkt und Dichtigkeitsmaximum von Salzlösungen.

(1) Vgl. den folgenden Artikel auf S. 32. — (2) Jahresber. f. 1861, 5; f. 1862, 20.

Gefrierpunkt und Dichtigkeitsmaximum von Salzlösungen.

tion) des Salzes an, in der Art, dafs manchmal die Dissociation sich nur auf den Hydratationszustand des Salzes erstreckt, manchmal das Salz selbst durch die Einwirkung des Wassers modificirt wird, so dafs die Lösung eine Mischung von Verbindungen enthält, deren Verhältnifs sich mit der Concentration und Temperatur ändert. Er vergleicht diese Dissociation eines in Wasser gelösten Hydrats mit der Dissociation eines wasserhaltigen Salzes in einem begrenzten, mit Wasserdampf erfüllten Raum (1), und kommt zu dem Schlufs, dafs der Wassergehalt eines gelösten Salzes nicht allein von der Temperatur abhängt, sondern auch von dem Concentrationsgrad der Lösung, wobei Er zugleich die Uebereinstimmung dieser Anschauung mit den neueren Vorstellungen über die Constitution der Lösungen (2) darlegt. Indem nun de Coppet von dieser Annahme ausgeht und bemerkt hatte, dafs nach den Versuchen von Despretz (3) die Erniedrigung des Dichtigkeitsmaximums von Lösungen unter 4° einen analogen Verlauf zeigt wie die Erniedrigung des Gefrierpunkts unter 0°, entwickelt Er mathematisch eine Interpretationsweise der Versuche über die Temperaturen des Gefrierens und des Dichtigkeitsmaximums in Rücksicht auf die chemische Constitution der Lösungen. Diese wendet Er dann aufser auf Seine eigenen Versuche über Gefrieren auch auf diejenigen von Despretz (4), von Rüdorff (5) und von Blagden (6), sowie auf solche über das Dichtigkeitsmaximum von Despretz (7) und von Rossetti (8) an. Bezeichnen E und D die bezüglichen Erniedrigungen des Gefrierpunkts und des Dichtigkeitsmaximums und M den Gehalt an wasserfreier Substanz in 100 Thl. Wasser, so zieht de Coppet aus

(1) Vgl. Debray, Jahresber. f. 1868, 75. — (2) Vgl. Dossios, Jahresber. f. 1867, 92. — (3) Ann. chim. phys. [2] **70**, 49. — (4) Compt. rend. **5**, 19. — (5) A. a. O. — (6) Phil. Trans. 1788, **78**, 277. — (7) Ann. chim. phys. [2] **70**, 49. — (8) Jahresber. f. 1869, 81.

Seiner gesammten Arbeit folgende Schlüsse : 1) Wenn die Verhältnisse $\frac{E}{M}$ und $\frac{D}{M}$ beide zwischen gewissen Temperatur- und Concentrationsgrenzen *constant* sind, so darf man folgern, dafs zwischen diesen Grenzen das Salz in den Lösnngen in *wasserfreiem* Zustande besteht. 2) Wenn die Verhältnisse $\frac{E}{M}$ und $\frac{D}{M}$ mit wachsendem M *zunehmen*, so hat das Salz in den Lösungen mindestens *eine* Verbindung auf Kosten des Lösungsmittels gebildet. Enthalten Lösungen zwischen gewissen Temperatur- und Concentrationsgrenzen nur ein Hydrat, so läfst sich die Anzahl der Wasseratome des letzteren berechnen nach einer Formel von Rüdorff (1). 3) Wenn die Verhältnisse $\frac{E}{M}$ und $\frac{D}{M}$ mit wachsendem M *abnehmen*, so hat das Salz in den Lösungen wahrscheinlich sich selbst verändert unter der Einwirkung des Lösungsmittels. Diese Schlufsfolgerungen sind streng genommen für jede besondere Lösung nur gültig bei der Temperatur des Gefrierens oder des Dichtigkeitsmaximums.

Gefrierpunkt und Dichtigkeitsmaximum von Salzlösungen.

Die nachstehende Tabelle fafst einen Theil der von de Coppet erhaltenen Ergebnisse zusammen. Die zweite Columne enthält die Formeln der wasserfreien Salze oder Hydrate, welche in der Lösung bei dem Gefrierpunkt vorausgesetzt werden; die im festen Zustand noch unbekannten Hydrate sind durch ein Sternchen bezeichnet. In der vierten und fünften Columne stehen die auf die Gewichtseinheit der in 100 Thl. Wasser gelösten Substanz sich beziehenden *Gefrierpunktserniedrigungscoëfficienten* h und die auf je ein Atom bezogenen Gefrierpunktserniedrigungen H.

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 34.

Gefrierpunkt und Dichtigkeitsmaximum von Salzlösungen.

*Gefrierpunktserniedrigungen von Salzlösungen:*

| | | Atomgewichte A | Erniedrigungscoëfficienten h | Erniedrigung durch 1 Atom H = h . A |
|---|---|---|---|---|
| Chlorkalium | $KCl$ | 74·6 | 0·451 | 33·6 |
| Bromkalium | $KBr$ | 119·1 | 0·292 | 34·8 |
| Jodkalium | $KJ$ | 166·0 | 0·212 | 35·2 |
| Chlornatrium | $NaCl, 2H_2\Theta$ | 94·5 | „ | ≦ 33·8 |
| | $NaCl, 3H_2\Theta$* | 112·5 | „ | ≧ 31·4 |
| Bromnatrium | $NaBr, 3H_2\Theta$* | 157·0 | 0·216 | 33·9 |
| Jodnatrium | $NaJ, 3H_2\Theta$* | 203·9 | 0·170 | 34·7 |
| Chlorammonium | $NH_4Cl$ | 53·5 | 0·650 | 34·8 |
| Aetzkali | $KH\Theta, 2H_2\Theta$ | 92 | „ | ≦ 33·9 |
| Aetznatron | $NaH\Theta, 1^1/_2H_2\Theta$ | 67 | „ | ≦ 34·1 |
| Ammoniak | $(NH_4)H\Theta$* | 35 | 0·542 | 19·0 |
| Chlorbaryum | $BaCl_2, 15H_2\Theta$* | 478·2 | „ | ≧ 43·4 |
| Chlorstrontium | $SrCl_2, 15H_2\Theta$* | 428·5 | „ | ≧ 41·6 |
| Chlorcalcium | $CaCl_2, 15H_2\Theta$* | 381 | 0·1135 | 43·2 |
| Kupferchlorid | $CuCl_2, 12H_2\Theta$* | 350·5 | 0·127 | 44·5 |
| Manganchlorür | $MnCl_2, 12H_2\Theta$* | 342·2 | 0·138 | 47·2 |
| Salpeters. Kali | $KN\Theta_3$ | 101 | 0·267 | 27·0 |
| Salpeters. Natron | $NaN\Theta_3$ | 85 | 0·310 | 26·4 |
| Kohlens. Kali | $K_2C\Theta_3, 6H_2\Theta$* | 246 | 0·161 | 39·6 |
| Chroms. Kali | $K_2Cr\Theta_4$ | 194·5 | 0·196 | 38·1 |
| Schwefels. Kali | $K_2S\Theta_4$ | 174 | 0·201-0·224 | 35·0-39·0 |
| Schwefels. Ammonium | $(NH_4)_2S\Theta_4$ | 132 | 0·276 | 36·4 |
| Schwefels. Eisenoxydul | $FeS\Theta_4, 7H_2\Theta$* | 278 | 0·055 | 15·3 |
| Schwefels. Zinkoxyd | $ZnS\Theta_4, 7H_2\Theta$ | 287 | 0·055 | 15·8 |
| Schwefels. Magnesia | $MgS\Theta_4, 7H_2\Theta$ | 246 | 0·073 | 18·0 |
| Schwefels. Kupferoxyd | $CuS\Theta_4, 5H_2\Theta$ | 249·5 | 0·070 | 17·5 |

Hiernach zeigen Körper der nämlichen chemischen Gruppe nahezu *gleiche atomistische Gefrierpunktserniedrigungen.* Kali und Natron schliefsen sich an die Gruppe der Chloride, Bromide und Jodide der Alkalien, aber für das Ammoniak ist die atomistische Erniedrigung fast um die Hälfte kleiner, woraus de Coppet folgert, dafs die

Constitution der Ammoniaklösungen verschieden sei von derjenigen der Kali- und der Natronlösungen.

Gefrierpunkt und Dichtigkeitsmaximum von Salzlösungen.

Eine ähnliche Beziehung besteht zwischen den Atomgewichten der Salze und den Erniedrigungen der Temperatur des *Dichtigkeitsmaximums* und gestattet in Ermangelung directer Beobachtungen für eine grofse Zahl von Salzen die Berechnung der Temperaturen des Gefrierens und des Dichtigkeitsmaximums der wässerigen Lösungen. Es kommt nämlich de Coppet durch eine gegenseitige Vergleichung der beiden Arten von atomistischer Erniedrigung zu dem allgemeinen Schlufs, dafs für jede Gruppe der Chloride, Bromide und Jodide von Alkalien und alkalischen Erden, für caustisches Kali und Natron und wahrscheinlich für eine grofse Zahl anderer Substanzen von entsprechender chemischer Constitution die atomistische Erniedrigung der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums der wässerigen Lösungen sehr nahe *viermal* so grofs ist als die atomistische Gefrierpunktserniedrigung. Demnach liegen für diejenige Lösung einer jeden Substanz, für welche der Gefrierpunkt mit dem Dichtigkeitsmaximum zusammenfällt, beide Temperaturen zugleich bei $-$ 1·33° auf einige Hundertelgrad genau.

Als Belege für die oben erörterte Abnahme des Verhältnisses $\frac{E}{M}$ bei wachsendem Salzgehalt M theilt de Coppet einige durch das Heranziehen auch der übersättigten, in den unten aufgeführten Beispielen durch ein Sternchen bezeichneten, Lösungen möglichst umfassende Versuchsreihen von Gefrierpunktsbestimmungen mit, welche sich erstrecken auf *Natriumsulfat*, *Natrium-* und *Ammoniumnitrat*, *Natriumcarbonat* und die *Nitrate* von *Baryum*, *Strontium* und *Blei*.

Gefrierpunkt und Dichtigkeitsmaximum von Salzlösungen.

*Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen von*

| Natriumsulfat | | | Natriumnitrat | | | Ammoniumnitrat | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| M | E | $\frac{E}{M}$ | M | E | $\frac{E}{M}$ | M | E | $\frac{E}{M}$ |
| 2 | 0·6° | 0·300° | 12 | 4·25° | 0·354° | 2 | 0·83° | 0·415° |
| 2·03 | 0·6 | 0·295 | 20 | 6·7 | 0·335 | 5 | 2·03 | 0·406 |
| 4 | 1·2 | 0·300 | " | 6·7 | 0·335 | 6 | 2·4 | 0·400 |
| 4·06 | 1·2 | 0·295 | 30 | 9·7 | 0·323 | 10 | 3·85 | 0·385 |
| 5* | 1·4 | 0·280 | 40 | 12·7 | 0·318 | 12 | 4·55 | 0·379 |
| 5·08* | 1·45 | 0·285 | 50 | 15·7 | 0·314 | 20 | 6·9 | 0·345 |
| 6·09* | 1·7 | 0·286 | " | 15·4 | 0·308 | 30 | 9·35 | 0·312 |
| 10* | 2·75 | 0·275 | " | 15·4 | 0·308 | " | 9·35 | 0·312 |
| 10·15* | 2·7 | 0·266 | 60* | 18·8 | 0·313 | 40 | 11·75 | 0·294 |
| 12·2* | 3·05 | 0·250 | " | 18·6 | 0·310 | 50 | 13·6 | 0·272 |
| 15* | 3·65 | 0·243 | 70* | 21·55 | 0·308 | 60 | 15·6 | 0·260 |
| 15·2* | 3·65 | 0·240 | " | 21·8 | 0·311 | 70·24 | 17·4 | 0·248 |
| 20* | 4·05 | 0·225 | | | | | | |

Bezüglich der näheren Versuchsergebnisse und ihrer Discussion wie bezüglich der Untersuchungen über den Gefrierpunkt der *Lösungen von Salzgemischen* (1) und eben so hinsichtlich des von de Coppet angestellten Vergleichs (2) Seiner Ergebnisse mit den Schlufsfolgerungen Wüllner's (3) in der Arbeit über die Wasserdampfspannung von Salzlösungen mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Gefrieren von Salzlösungen.

Fr. Rüdorff (4) wurde durch den ersten Theil der Abhandlung von de Coppet veranlafst, über das Gefrieren von Salzlösungen einige Bemerkungen und vor längerer Zeit angestellte Versuche mitzutheilen. Wir berichten hierüber schon jetzt, weil auch die im Interesse des Zusammenhangs oben gleich mitbesprochenen Fortsetzungen der Arbeit von de Coppet der Veröffentlichung nach in das Jahr 1872 fallen. Rüdorff stellt einleitend die Gründe zusammen, welche Ihn zu der, nach de Coppet noch unbewiesenen, Behauptung geführt haben, dafs beim Gefrieren

(1) Ann. chim. phys. [4] **26**, 98. — (2) Daselbst 102. — (3) Jahresber. f. 1858, 42; f. 1860, 47. — (4) Pogg. Ann. **145**, 599 bis 622.

von Salzlösungen nur Wasser fest werde. In Rücksicht auf den von de Coppet bezeichneten Fall einer Abnahme des Quotienten $\frac{E}{M}$, für welchen de Coppet die im ersten Theil Seiner Abhandlung nur erwähnten und von Rüdorff vermifsten experimentellen Belege unterdefs in den oben mitbesprochenen Fortsetzungen hat folgen lassen, veröffentlicht Rüdorff jetzt Resultate, die Er früher zurückgehalten hatte, weil Er eine befriedigende Erklärung nicht zu finden vermochte. Nach denselben tritt die Abnahme der Quotienten namentlich bei *salpetersaurem Silberoxyd* und der *Essigsäure* in auffallender Weise hervor und zeigt sich auch bei *salpetersaurem Bleioxyd, Rhodanammonium,* bei *salpetersaurem Kali, Natron* und *Ammon,* für welche drei letztere Salze Rüdorff(1) früher die geringe Abnahme der Quotienten auf die unvermeidlichen Beobachtungsfehler schieben zu dürfen geglaubt hatte. Gefrieren von Salzlösungen.

*Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen von*

| Salpeters. Silberoxyd | | | Essigsäure | | |
|---|---|---|---|---|---|
| M | E | $\frac{E}{M}$ | M | E | $\frac{E}{M}$ |
| 4 | 0·70° | 0·175° | 2 | 0.65° | 0·325° |
| 8 | 1·40 | 0·175 | 4 | 1·20 | 0·300 |
| 10 | 1·60 | 0·160 | 8 | 2·40 | 0·300 |
| 12 | 1·90 | 0·158 | 11 | 3·20 | 0·291 |
| 16 | 2·50 | 0·156 | 18 | 5·15 | 0·286 |
| 20 | 2·95 | 0·147 | 23 | 6·4 | 0·278 |
| 28 | 3·75 | 0·134 | 30 | 8·15 | 0·271 |
| 32 | 4·10 | 0·128 | 36 | 9·6 | 0·266 |
| 36 | 4·55 | 0·126 | 50 | 12·2 | 0·244 |
| 40 | 4·85 | 0·121 | 62 | 14·7 | 0·237 |
| 44 | 5·1 | 0·116 | | | |
| 48 | 5·3 | 0·110 | | | |
| 52 | 5·6 | 0·108 | | | |

(1) Jahresber. f. 1861, 57.

Gefrieren von Salzlösungen.

Schliefslich giebt Rüdorff eine Zusammenstellung der Beziehungen von E und S für die von Ihm untersuchten Salze, aus der wir die in diesen Berichten (1) früher schon mitgetheilten auslassen. Hierfür ist die Anzahl der Wassermoleküle r, mit welcher das Salz in der Lösung verbunden ist und erniedrigend auf den Gefrierpunkt des Lösungswassers wirkt, aus einer Reihe von Beobachtungen berechnet nach der früher von Rüdorff (2) entwickelten Formel

$$r = \frac{100\ A(Mt' - M't)}{18\ MM'(t' - t)},$$

worin A das Atomgewicht, M und M' zwei verschiedene Mengen des zur Lösung angewandten Salzes, t und t' die zugehörigen Gefrierpunkte bedeuten; S bezeichnet die Menge der in 100 Theilen Wasser in Lösung befindlichen Verbindung.

*Gefrierpunktserniedrigungen von Salzlösungen :*

| | | |
|---|---|---|
| Chlorbaryum (bis 24 pC.) | $BaCl_2$, $2\,H_2O$ | E = 0·190 S |
| Chlorbaryum (von 24 pC. an) | $BaCl_2$, $6\,H_2O$ | E = 0·150 S |
| Chlorstrontium | $SrCl_2$, $12\,H_2O$ | E = 0·120 S |
| Kobaltchlorür | $CoCl_2$, $12\,H_2O$ | E = 0·142 S |
| Nickelchlorür | $NiCl_2$, $12\,H_2O$ | E = 0·140 S |
| Jodcadmium | $CdJ_2$, $12\,H_2O$ | E = 0·030 S |
| Salpeters. Strontian | $SrN_2O_6$ | E = 0·184 S |
| Salpeters. Magnesia | $MgN_2O_6$, $12\,H_2O$ | E = 0·132 S |
| Salpeters. Zinkoxyd | $ZnN_2O_6$, $12\,H_2O$ | E = 0·113 S |
| Salpeters. Manganoxydul | $MnN_2O_6$, $12\,H_2O$ | E = 0·116 S |
| Salpeters. Cadmiumoxyd | $CdN_2O_6$, $12\,H_2O$ | E = 0·095 S |
| Salpeters. Kupferoxyd | $CuN_2O_6$, $12\,H_2O$ | E = 0·111 S |
| Salpeters. Nickeloxydul | $NiN_2O_6$, $12\,H_2O$ | E = 0·114 S |
| Schwefels. Ammon | $(NH_4)_2SO_4$ | E = 0·269 S |
| Schwefels. Magnesia | $MgSO_4$, $7\,H_2O$ | E = 0·072 S |
| Schwefels. Zinkoxyd | $ZnSO_4$, $7\,H_2O$ | E = 0·058 S |
| Schwefels. Nickeloxydul | $NiSO_4$, $7\,H_2O$ | E = 0·055 S |

(1) Jahresber. f. 1861, 56; f. 1862, 20. — (2) Pogg. Ann. 116, 62.

| | | |
|---|---|---|
| Schwefels. Kupferoxyd | $CuSO_4$, $5 H_2O$ | E = 0·065 S |
| Schwefels. Manganoxydul | $MnSO_4$, $12 H_2O$ | E = 0·037 S |
| Schwefels. Manganoxydul-Ammon | $MnSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ | E = 0·181 S |
| Schwefels. Cadmiumoxyd-Ammon | $CdSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ | E = 0·145 S |
| Chroms. Kali | $K_2CrO_4$ | E = 0·194 S |
| Essigs. Natron | $NaC_2H_3O_2$, $5 H_2O$ | E = 0·202 S |
| Rhodankalium | KCNS | E = 0·320 S |

G. C. Wittstein (1) bezeichnet die Salzlösungen, welche in einem nie geheizten Zimmer von einmal bis zu — 6° herabgehender und 3 Wochen lang auf — 3° bis — 4° stehender Temperatur nicht eingefroren, und diejenigen, welche eingefroren waren. Von etwa 30 Lösungen verschiedener Salze waren nur eingefroren : *Oxalsäure* (1 : 9 Wasser), *phosphors. Natron* (1 : 14), *salpeters. Silberoxyd* (1 : 49), *schwefels. Kalk* (1 : 400). Einfrieren von Salzlösungen.

Zur Darstellung übersättigter Lösungen läfst man gewöhnlich in der Wärme bereitete Lösungen vor dem Staub der Luft geschützt erkalten. L. C. de Coppet (2) hat gefunden, dafs man übersättigte Lösungen von *Natriumsulfat* erhalten kann, indem man vorher über 33° erwärmtes und geschützt von dem Staub der Luft erkaltetes wasserfreies Natriumsulfat in kaltem Wasser löst, und zwar, zur Vermeidung von bedeutenderen Temperaturerhöhungen, nach und nach in kleinen Mengen. Auf diese Weise hatte kaltes Wasser bis fünf mal so viel Natriumsulfat aufgenommen, als in einer bei derselben Temperatur gesättigten Lösung des Hydrats $Na_2SO_4$, $10 H_2O$ enthalten ist. — In den übersättigten Lösungen erfolgt stets Krystallisation durch das Hydrat $Na_2SO_4$, $10 H_2O$ sowie durch das unterhalb 33° dargestellte Anhydrid, aber nicht durch das oberhalb 33° bereitete Anhydrid. Diese beiden Anhydride können sonach nicht identisch sein, sondern stellen wahrscheinlich isomere Modificationen dar. Auch das Hydrat $Na_2SO_4$, Darstellung sogenannter übersättigter Salzlösungen.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **20**, 259; Russ. Zeitschr. Pharm. **10**, 291. — (2) Compt. rend. **78**, 1324; Chem. News **28**, 266.

$7 H_2O$ erzeugt keine Krystallisation, sondern ist löslich in einer kalten, schon stark übersättigten Lösung. — In gleicher Weise wurden ohne Erwärmen auch übersättigte Lösungen von *Natriumcarbonat* und von *Magnesiumsulfat* bereitet, unter Anwendung von wasserfreiem Natriumcarbonat und theilweise entwässertem Magnesiumsulfat.

Verhalten übersättigter Lösungen an der Luft.

Nach Ch. Tomlinson (1) kann eine stark übersättigte Lösung von Natriumsulfat der offenen Landluft in unbedeckten Gefäfsen und bei trübem Wetter 12 bis 20 Stunden ausgesetzt werden, ohne dafs sich das Salz mit 10 Atomen Wasser bildet. Sinkt die Temperatur auf 40° F. und tiefer, so bildet sich das modificirte Salz mit 7 Atomen Wasser an dem Boden, wie in bedeckten Gefäfsen. Wird aber die Lösung in ein Zimmer gebracht, so krystallisirt sie sofort unter der Einwirkung der nuclei der Luft.

Contraction beim Lösen von Salzen.

C. A. Valson (2) hat Untersuchungen angestellt über die Contraction beim Lösen von Salzen. Die Ergebnisse stimmen mit früheren Beobachtungen Anderer (3) zum grofsen Theil überein, wesshalb von einer vollständigen Aufführung derselben hier abgesehen wird. Für sehr reichlich lösliche Salze nimmt die Contraction bis zur Unmerklichkeit ab, wenn sich die Concentration dem Maximum nähert. Hinsichtlich der Stärke der Contraction bilden die beobachteten Substanzen folgende Reihe, 1) in Anbetracht des metalloïdischen Radicals : Carbonate, Sulfate, Chloride, Nitrate, Jodide; 2) in Anbetracht des metallischen Radicals : Eisen, Zink, Kupfer, Magnesium, Strontium, Baryum, Calcium, Natrium, Blei, Kalium, Ammonium. Die wasserhaltigen Salze zeigen einen viel geringeren Contractionscoëfficienten als die entsprechenden wasserfreien und die Contraction ist um so geringer, je gröfser die Zahl der Krystallwasseräquivalente ist. Daher scheint der Hauptvorgang

(1) Lond. R. Soc. Proc. **20**, 41; Chem. News **24**, 64; im Ausz. N. Arch. ph. nat. **43**, 184. — (2) Compt. rend. **73**, 1376. — (3) Vgl. z. B. Jahresber. f. 1859, 39 ff.

der Contraction sich schon vollzogen zu haben bei der Bildung des Krystalls selbst mit den ersten Wasseräquivalenten, welche das wasserfreie Salz aufnimmt. Von den wasserfreien Salzen haben die krystallisirenden den geringeren Contractionscoëfficienten. Andererseits ist die Zahl der Krystallwasseräquivalente um so beträchtlicher, je höher der auf das wasserfreie Salz bezogene Contractionscoëfficient ist.

Zustand der Metallsalze in Lösungen.

Berthelot (1) hat den Zustand der Metallsalze in Lösungen zu bestimmen gesucht durch den Vergleich der Wärmewirkung beim Mischen äquivalenter Lösungen zweier Salze mit denjenigen beim Verdünnen der einzelnen Salzlösungen mit so viel Wasser, als die andere beizumischende Salzlösung enthält. Derselbe fand :


$SO_4Na$ (1 Aeq. in 2 l) + $C_4H_3ZnO_4$ (1 Aeq. in 2 l) = 0·45 cal (2)


$SO_4Zn$ (1 Aeq. in 2 l) + $C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq. in 2 l) = — 0·34

Die Verdünnung der Zinkacetatlösung mit der das $SO_4Na$ lösenden Wassermenge würde 0·50 cal entwickelt haben, und die Verdünnung der Natriumsulfatlösung —0·07 cal. Die Summe beider unterscheidet sich wenig von 0·45 cal, wonach eine Reaction überhaupt nicht oder nur in sehr geringem Maſse stattgefunden hat. Im umgekehrten Falle würden durch die Verdünnung der Zinksulfatlösung +0·10 cal, durch diejenige der Natriumacetatlösung +0·02 cal, in Summe 0·12 cal entwickelt werden, merklich abweichend von —0.34 cal. Der letzte Werth

(1) Compt. rend. **72**, 1472. — (2) Die hier zu Grunde liegende *Wärmeeinheit* ist 1000 mal so groſs als die gewöhnliche, da Berthelot (vgl. Compt. rend. **72**, 665) als Wärmeeinheit die zur Erhöhung der Temperatur von 1 *Kilogramm* Wasser von 0° auf 1° nöthige Wärmemenge angenommen hat, während als Gewichtseinheit für die angewandten Substanzmengen 1 *Gramm* gilt. Die Zahlenangaben bezeichnen demnach Tausende von Wärmeeinheiten. Die behufs der Vergleichung mit sonstigen Angaben auszuführende Multiplication durch 1000 ist hier unterlassen worden, um die Werthstelle, bis zu welcher sich die Angaben Berthelot's erstrecken, gekennzeichnet zu erhalten.

entspricht demnach einer sehr vorgeschrittenen Umsetzung des Systems in Zinkacetat und Natriumsulfat. Diese Schlüsse hat Berthelot bestätigt gefunden durch Versuche mit Lösungen von verschiedener Verdünnung. Demnach bilden sich in verschiedenen aber gleiche Aequivalente enthaltenden Lösungen vorwiegend Natriumsulfat und Zinkacetat. — Entsprechende Versuche haben Berthelot gezeigt, daſs beim Mischen der Lösungen von Kupfersulfat, -Chlorid, -Nitrat mit Natriumacetatlösungen sich in beträchtlicher Menge Kupferacetat bildet.

Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper.

Alex. Naumann (1) hat Versuche über die Zeitdauer der Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper angestellt am *Anderthalbchlorkohlenstoff* $C_2Cl_6$ und am *Naphtalin* $C_{10}H_8$ in einem für schnellere Herstellung des Temperaturgleichgewichts geeignet abgeänderten Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparat. Der Eintritt der den plötzlich geänderten Temperaturen entsprechenden Dampfspannungen nahm kaum längere Zeit in Anspruch als die Temperaturänderung selbst. Die Verdampfungs- und Rückverdichtungszeiten fester Körper im Vacuum sind also sehr kurz. Bei den verschiedenen Versuchstemperaturen ergaben sich folgende annähernde *Dampfspannungen* für Anderthalbchlorkohlenstoff und Naphtalin:

| | bei 15° | bei 78° | bei 100° | Siedepunkt | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_2Cl_6$ | $<$ 1 mm | 13·5 mm | 31 mm | 182° | 160° |
| $C_{10}H_8$ | 2 mm | 9 mm | 20·5 mm | 218° | 79·2° |

Zugleich gestattete das Naphtalin, welches bei bis 78° aufsteigender Temperatur fest blieb, aber nach vorherigem Schmelzen im Wasserdampfbad bei bis 78° absteigender Temperatur flüssig blieb und sich in flüssigen Tröpfchen an den Wänden des Vacuums niederschlug, die Beobachtung, daſs die Dämpfe derselben Substanz bei derselben

(1) Ann. Chem. Pharm. **159**, 334; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 646; Bull. soc. chim. [2] **16**, 214.

Temperatur die gleiche Spannung besitzen, unabhängig davon, ob sie aus der festen oder flüssigen Aggregatform sich entwickeln und in solche übergehen.

Sieden und Condensiren.

J. Thomson (1) theilt Betrachtungen mit über den plötzlichen Wechsel beim Sieden und Condensiren in Beziehung zu der Continuität der gasigen und flüssigen Zustände der Materie, worüber Andrews (2) Untersuchungen angestellt hat.

Siedepunkte organischer Körper.

F. Burden (3) hat für eine grofse Zahl organischer Körper die Formeln, theoretischen Gasdichten, nach der mechanischen Wärmetheorie abgeleiteten Gasmolekülgeschwindigkeiten bei 0°, Siedepunkte und angeblichen Molekülgeschwindigkeiten bei denselben zusammengestellt und die letzteren Zahlen für die Glieder jeder homologen Gruppe, wenn auch nicht ausnahmslos, gleich grofs gefunden. L. Boltzmann (4) macht aber darauf aufmerksam, dafs für die Ableitung der Geschwindigkeiten bei den Siedepunkten aus denjenigen bei 0° Burden ein unrichtiges Verfahren eingeschlagen hat und daher die Constanz der Zahlen den Quotienten $\frac{(273 + t)^2}{\varrho}$ betrifft, worin t die Siedetemperatur und $\varrho$ die Dampfdichte bedeutet.

Siedepunkt von Flüssigkeitsmischungen.

Nach D. Howard (5) siedet eine Mischung von Amylalkohol und Wasser bei niedrigerer Temperatur als reines Wasser.

Destillation einander nicht lösender Flüssigkeiten.

J. Pierre und E. Puchot (6) haben Beobachtungen angestellt über das gemeinsame Destilliren einander nicht lösender Flüssigkeiten. Dieselben erhielten folgende Ergebnisse : Bei der Destillation eines Gemenges von *Wasser und Amylalkohol* oder von *Wasser und Butylalkohol* bleibt die Siedetemperatur unverändert bis nur noch eine der

(1) Lond. R. Soc. Proc. **20**, 1. — (2) Jahresber. f. 1870, 25. — (3) Phil. Mag. [4] **41**, 528. — (4) Phil. Mag. [4] **42**, 393. — (5) Chem. News **23**, 139. — (6) Compt. rend. **73**, 599, 778; im Ausz. Pharm. J. Trans. [3] **2**, 528; Zeitschr. Chem. 1871, 470, 477.

Destillation einander nicht lösender Flüssigkeiten.

beiden Flüssigkeiten im Destillationsapparat zurückbleibt. Diese Siedetemperatur ist immer niedriger als diejenige der flüchtigeren Flüssigkeit; sie ist für Wasser-Amylalkohol 96°, für Wasser-Butylalkohol 90·5°. Für jedes Gemenge besteht ein constantes Verhältnifs von übergehendem Wasser und Alkohol; es ist für Wasser-Amylalkohol 2 Vol. : 3 Vol., für Wasser-Butylalkohol 1 Vol. : 5 Vol. — Bei der Destillation eines ternären Gemenges von Wasser, Amyl- und Butylalkohol ist die Siedetemperatur nicht mehr constant, sondern sie wechselt mit dem Verhältnifs der beiden Alkohole, ist aber stets niedriger als diejenige der flüchtigsten der drei Flüssigkeiten und liegt zwischen denjenigen der oben erwähnten binären Gemenge. Das Verhältnifs des übergehenden Wassers zu den übergehenden Alkoholen ist auch nicht constant, sondern wächst mit der Temperatur, bleibt aber innerhalb der Grenzen der bei den oben erwähnten binären Gemenge beobachteten Volumverhältnisse, d. h. zwischen $^1/_5$ und $^2/_3$. — Bei der Destillation eines Gemenges von *Wasser* und *Valeriansäureamyläther* bleibt die Siedetemperatur constant 100°, d. h. 90° unter der Siedetemperatur des Amylvalerianats. Die übergehenden Flüssigkeiten zeigen das constante Verhältnifs von 13 Vol. Wasser : 7 Vol. Amylvalerianat, oder das Gewichtsverhältnifs 13 : 6.

Verbesserung der fractionirten Destillation.

E. Linnemann (1) hat die Methode der fractionirten Destillation dadurch verbessert, dafs Er die gläsernen Destillationsaufsätze durch Einschiebung mehrerer fingerhutartiger Näpfchen von Platindrahtnetz in Dephlegmatoren verwandelte. Durch die in diesen Näpfchen verdichtete Flüssigkeit mufs der aufsteigende Dampf dringen. Die Verhältnisse bei dem Apparate sind so gewählt, dafs sich in den Näpfchen und Kugeln des Aufsatzes während

(1) Ann. Chem. Pharm. **160**, 195; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 571.

des Siedens mehr Flüssigkeit verdichtet als durch die Maschen des Metallnetzes in's Siedegefäſs zurückflieſsen kann. Eine periodische Unterbrechung des Siedens durch momentane Wegnahme der Flamme ist deshalb öfters erforderlich. Hierdurch wird die Destillation zwar gegen früher langwieriger, der Zeitaufwand wird aber durch gröſsere Reinheit des Destillats aufgewogen.

J. G. Duperray (1) findet in einer Mittheilung über eine einfache und praktische Beziehung zwischen der Dampfspannung des Wassers und der Temperatur die erstere oberhalb 1 atm nahezu proportional der vierten Potenz der letzteren, wobei als Temperatureinheit ein Intervall von 100° gewählt ist, also 100° durch 1, 230° durch 2·3 ausgedrückt werden. Dann ist auch der in Kilogrammen auf das Quadratcentimeter angegebene Druck in seinem Zahlenwerth nahezu übereinstimmend mit der vierten Potenz der Temperatur. So z. B. wäre der Druck bei 100° (bei 1) = 1 kg; bei 200° (bei 2) = $2^4$ kg = 16 kg, während der wirkliche 15·892 kg = 15·380 atm beträgt. Wasserdampfspannung.

E. Herrmann (2) hat einen neuen Satz aus der Theorie der Dämpfe vorgelegt, welcher allgemeine Gültigkeit zu haben scheine und insofern einigen Werth habe, als daraus eine sehr brauchbare Interpolationsformel für die Spannkraft der gesättigten Dämpfe hervorgehe, die, nur 2 Constanten enthaltend, nur 2 Versuche erheische, um die Spannungsreihe des gesättigten Dampfs irgend einer Flüssigkeit innerhalb weiter Grenzen mit groſser Genauigkeit angeben zu können. Ueberdieſs enthalte dieser Satz ein einfaches Gesetz über das Verhältniſs, in welchem die bei der Verdampfung erzeugte äuſsere Arbeit zur Verdampfungswärme steht, so daſs der aufgestellte Satz Spannkraft gesättigter Dämpfe.

(1) N. Arch. ph. nat. 40, 180; Compt. rend. 72, 728. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 64, 628 bis 650.

Spannkraft gesättigter Dämpfe.

als ein neues Gesetz über den Zusammenhang der Spannkraft, Temperatur, Dichte und Verdampfungswärme der gesättigten Dämpfe aller Flüssigkeiten angesehen werden könne, von demselben Grad der Annäherung wie das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz für die sogenannten permanenten Gase. Der Satz lautet: „Die pro Einheit der Verdampfungswärme erzeugte äufsere Arbeit ist eine lineare Function der Temperatur." Hiernach stehen ferner die äufseren Arbeiten der Verdampfungswärmeeinheit zweier Dampfarten bei gleicher Temperatur in constantem Verhältnisse und Herrmann wird auf die Beziehung geführt

$$p = \left(\frac{1 + \beta_1 \tau}{1 + \alpha_1 \tau}\right)^k,$$

worin p die Spannung des gesättigten Dampfes bei $t^0$, je nach Bedarf in mm Quecksilbersäule oder in atm bedeutet; $\tau = t - 100$; $\alpha_1 = \frac{1}{372{\cdot}85} = \frac{1}{a + 100}$; $\beta_1 = \frac{1}{303{\cdot}41} = \frac{1}{b + 100}$; $k = \frac{1}{AC(a-b)}$; dabei bezeichnet weiterhin A das Wärmeäquivalent der mechanischen Arbeitseinheit $= \frac{1}{423{\cdot}54}$; $\frac{1}{a}$ den Luftausdehnungscoëfficienten $= 0{\cdot}003665 = \frac{1}{272{\cdot}85}$; $b = 187{\cdot}12$ hat für alle Dämpfe denselben Werth, es ist zwar nicht gänzlich unabhängig von der Temperatur, kann aber mit eben so viel Recht wie a als constant angesehen werden; C hat für jede Dampfart einen anderen Werth. Herrmann erweist die Brauchbarkeit Seiner Formel durch den Vergleich mit Regnault's Versuchswerthen der Spannungen verschiedener gesättigter Dämpfe. Derselbe macht schliefslich auf die gemäfs den Regnault'schen Untersuchungen sich ergebende Regel aufmerksam, derzufolge die spec. Volume der gesättigten Dämpfe zweier Flüssigkeiten bei gleicher Spannkraft in nahezu constantem Verhältnisse stehen.

G. Recknagel (1) hat den Versuch gemacht, den Einflufs der „Nähe des Condensationspunkts“ in Form eines mathematisch bestimmten Ausdrucks in das Spannungsgesetz der Gase selbst einzuführen und dieses dadurch so zu verallgemeinern, dafs es das gesammte Verhalten des Gases mit Einschlufs der Erscheinungen beim Uebergang in den tropfbar-flüssigen Zustand präcis darstelle. Derselbe kam für die *Kohlensäure,* über welche durch Regnault (2) bezüglich der Zusammendrückbarkeit, der Zunahme des Volums und der Spannkraft mit der Temperatur und anderseits der Spannkraft und Dichtigkeit des gesättigten Dampfs hinreichende Daten vorliegen, zu folgendem Resultate : An die Stelle des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes $Pv = A_0(1 + \alpha t)$ tritt für Kohlensäure (und Stickoxydul) die allgemeinere und die Beobachtungen exact darstellende Gleichung Theorie der Gase, physikalisches Verhalten der Kohlensäure.

$$Pv = A_0 (1 + \alpha t) \left(1 - \frac{B_t}{v}\right),$$

worin v das Volum der Gewichtseinheit Kohlensäure bezeichnet, $B_t$ eine durch die Spannkraft des bei $t^0$ gesättigten Dampfs bestimmte Temperaturfunction darstellt, $\alpha = 0{\cdot}003642$ ist. Zählt man P in Atmosphären und nennt das Volum 1, welches 1 kg Kohlensäure bei $0^0$ und 1 atm Spannkraft besitzt, so ist $A_0 = 1{\cdot}00710$, $B = 0{\cdot}00705$, $B_{100} = 0{\cdot}0038$, allgemein $B_t = 1{\cdot}00710\ (1 + \alpha t) \frac{1}{4 M_t}$, wobei $M_t$ die Spannkraft des bei $t^0$ gesättigten Dampfs bezeichnet.

L. Pfaundler (3) hat eine allgemein gültige aber doch elementare Ableitung erdacht für die Grundgleichung der Grundgleichung der dynamischen Gastheorie.

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 5, 563 bis 591. — (2) Mémoires de l'académie des sciences de Paris t. XXI et XXVI; Jahresber. f. 1847 u. 1848, 136 ; f. 1860, 41 ; f. 1863, 88. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 63, 159; Pogg. Ann. 144, 428; im ausführl. Ausz. in A. Naumann's Allgem. u. physikal. Chemie S. 16 (zugleich Gmelin-Kraut's Handb. Bd. 1, Abth. 1, S. 16).

dynamischen Gastheorie $p = \frac{nmc^2}{3v}$, welche den Zusammenhang zwischen Anzahl n, Masse m und Geschwindigkeit c der im Volum v enthaltenen Gasmoleküle und dem durch deren Stöfse auf die Flächeneinheit ausgeübten Druck p angibt.

Innere Beschaffenheit der Gase.

G. Hansemann (1) veröffentlicht Betrachtungen und mathematische Entwicklungen bezüglich der inneren Beschaffenheit der Gase gemäfs der mechanischen Wärmetheorie.

Innere Reibung der Gase.

O. E. Meyer hatte in früheren Abhandlungen (2) über die Reibung der Gase aus eigenen Schwingungsversuchen mit runden Scheiben, welche horizontal, um eine verticale Axe drehbar aufgehängt waren, und aus Graham's Transpirationsbeobachtungen nachgewiesen, dafs die Constante der inneren Reibung der Luft vom Drucke unabhängig ist und mit der Temperatur wächst. Den absoluten Werth dieser Constanten hatte Derselbe durch die angewandten Methoden nur annähernd bestimmen können als zwischen 0·00018 und 0·00027 liegend. Später hatte Maxwell eine Abhandlung (3) veröffentlicht, in welcher Er ebenfalls das von Ihm bereits früher theoretisch hergeleitete (4) Gesetz, dafs der Reibungscoëfficient eines Gases vom Drucke unabhängig ist und mit steigender Temperatur zunimmt, durch neue Beobachtungen beweist, und durch eine, der Meyer'schen sehr ähnliche Beobachtungsmethode den Werth des Reibungscoëfficienten findet, wie Er glaubt bis auf $^1/_3$ Proc. seiner Gröfse genau, zu $0{\cdot}0001878\,(1 + 0{\cdot}00365 \,.\, \vartheta)$, worin $\vartheta$ die Temperatur in Centesimalgraden bedeutet. Trotz dieser Uebereinstimmung hat es nun O. E. Meyer (5) für

(1) Pogg. Ann. **144**, 82 bis 108. — (2) Pogg. Ann. 1865, **125** und 1866, **127**. Vorher im Ausz. veröffentl. im amtl. Bericht über die 38. Naturf.-Versammlung in Stettin 1863, 141. — (3) Phil. Trans. 1866. — (4) Phil. Mag. 1860, [4] **19**, 31. Vgl. auch O. E. Meyer, Pogg. Ann. **125**, 586 und Maxwell, Phil. Mag. 1868, [4] **35**, 211. — (5) Pogg. Ann. **143**, 14.

nützlich gehalten, mit Seinem früher benutzten Apparate, den Er dem Maxwell'schen gleich hat einrichten lassen, Maxwell's Versuche zu wiederholen. Er hat durch zwei Beobachtungsreihen den *Reibungscoëfficienten der Luft* erhalten zu $\eta = 0{\cdot}000197$ und $\eta = 0{\cdot}000190$. Diese Resultate beider Versuchsreihen stimmen untereinander befriedigend überein. Eben so stimmen sie fast vollständig mit den Angaben Maxwell's überein, aus dessen Formel man für 18° erhält $n = 0{\cdot}000200$. Diese Zahl hat inzwischen noch eine andere Bestätigung durch Meyer's Beobachtungen über die Schwingungen einer Pendelkugel in der Luft erhalten. Doch bezweifelt Meyer, dafs ihre Genauigkeit wirklich so grofs ist, wie Maxwell annimmt. — Die neue genauere Bestimmung des Reibungscoëfficienten der atmosphärischen Luft macht zugleich eine Verbesserung derjenigen Werthe nöthig, welche Meyer früher (1) für die *Reibungscoëfficienten anderer Gase* angegeben hat. Auf die Schlüsse, welche Lothar Meyer (2) und Alex. Naumann (2) aus den relativen Werthen dieser Zahlen bezüglich der Molekularvolume der betreffenden Körper gezogen haben, hat diese Aenderung keinen Einflufs. Nachfolgende Tabelle enthält die verbesserten Werthe :

Innere Reibung der Gase.

| | | |
|---|---|---|
| Sauerstoff | 1·000 | 0·000223 |
| Luft | 0·899 | 200 |
| Stickoxyd | 0·878 | 196 |
| Stickstoff | 0·873 | 194 |
| Kohlenoxyd | 0·870 | 194 |
| Kohlensäure | 0·755 | 168 |
| Stickoxydul | 0·752 | 168 |
| Chlorwasserstoff | 0·736 | 164 |
| Chlor | 0·687 | 153 |
| Schweflige Säure | 0·654 | 145 |
| Schwefelwasserstoff | 0·616 | 137 |
| Sumpfgas | 0·555 | 126 |
| Methylchlorid | 0·547 | 122 |

(1) Pogg. Ann. 127, 378. — (2) Jahresber. f. 1867, 37.

| | | |
|---|---|---|
| Oelbildendes Gas | 0·516 | 0·000115 |
| Ammoniak | 0·511 | 114 |
| Cyan | 0·506 | 113 |
| Aethylchlorid | 0·409 | 111 |
| Methyläther | 0·483 | 107 |
| Wasserstoff | 0·439 | 098. |

Dynamische Theorie der Gase.

V. v. Lang (1) hat die Gleichungen, welche Clausius für die Wärmeleitung, Maxwell und O. E. Meyer für die innere Reibung der Gase erhielten, auf demselben einfachen Weg abgeleitet, auf welchem Krönig die Expansivkraft der Gase aus der fortschreitenden Bewegung ihrer Moleküle erklärte, indem Letzterer die sich in Wirklichkeit nach allen möglichen Richtungen bewegenden Moleküle nur nach drei zu einander senkrechten Axen fortschreiten liefs. Lang hat dabei noch folgende Betrachtung zu Hülfe genommen. Statt in der ganzen Ausdehnung des Gases diejenigen Moleküle aufzusuchen, die einen bestimmten Querschnitt erreichen, kann man gleich von vornherein allen Molekülen die gleiche mittlere Weglänge l ertheilen. Dann braucht man die Moleküle, deren Entfernung von jenem Querschnitt gröfser als l ist, nicht weiter zu betrachten, da sie den Querschnitt ohnedem nicht erreichen. Dagegen werden alle Moleküle, die innerhalb der Entfernung l liegen, den Querschnitt treffen. Lang kommt so bezüglich des Drucks auf die Gefäfswand zur Gleichung

$$\frac{pv}{T} = \frac{2}{3} Nq,$$

d. h. zu dem vereinigten Gesetz von Mariotte und von Gay-Lussac. Bezüglich der *inneren Reibung* erhält Er für den Reibungscoëfficienten die Maxwell'sche Formel

$$\eta = \frac{nm}{3\vartheta} l^2.$$

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **64**, 485.

Und hinsichtlich der *Wärmeleitung* entwickelt Er die Gleichung:

$$Q = -k \frac{m n c^2}{12} \frac{l}{T} \frac{dT}{dz} \text{ oder } = -k \frac{m n_0 c_0^2}{12 T_0} \sqrt{\frac{T}{T_0}} \frac{dT}{dz} l_0,$$

welche Formel mit der von Clausius bis auf den Factor $^1/_{12}$ stimmt, für welchen Letztere $^5/_{24}$ findet. Dabei ist in den vorstehenden Gleichungen ferner p der ganze Druck auf die Gefäſswand; n die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit, N diejenige in dem Volum V; m die Masse des Moleküls, c die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung; $\frac{mc^2}{2} = qT$, d. h. die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung ist proportional der absoluten Temperatur gesetzt; $\vartheta$ die zwischen zwei Zusammenstöſsen eines Moleküls verflieſsende Zeit; Q die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit flieſsende Wärmemenge; k ein constanter Factor; dz die Dicke der Glasschicht.

V. v. Lang (1) theilt die Ergebnisse von Versuchen über Einströmung von Gasen mit. Letztere fand statt 1) durch ein Loch in dünner Wand; 2) durch Schieſspapier d. h. nach Art der Schieſsbaumwolle bereitetes Papier; 3) durch Thonzellen; 4) durch Gyps; 5) durch gläserne Capillarröhren. Einströmung von Gasen.

Hinsichtlich des Avogadro'schen Gesetzes (2) ist eine zweite Erwiderung A. Naumann's (3), ein dritter Angriff J. Thomsen's (4) und hierauf eine Schluſsantwort Naumann's (5) anzuführen, nach welcher der Beweis für das Avogadro'sche Gesetz geliefert ist unter der Voraussetzung, daſs beim Mischen von Gasen von verschiedener mittlerer lebendiger Kraft der Molekularbewegung eine Uebertragung von letzterer von dem einen Gas auf das Avogadro'sches Gesetz.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 604. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 74; f. 1869, 11. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 22. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 183. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 270.

Avogadro'sches Gesetz.

andere stattfinde. An der betreffenden Discussion haben sich Lothar Meyer (1) und R. A. Mees (2) betheiligt. Jeder der beiden Letzteren widerlegt dabei die von Thomsen (3) ersonnene Theorie der Molekularbewegungen in gemischten Gasen, auf welche dann Thomsen (4) selbst „kein besonderes Gewicht" legt und deren eine Folgerung als „eigentlich nur ein Wortspiel" bezeichnet; doch ist nach Thomsen (5) in dem von Mees geführten Beweis ein Moment übersehen, wodurch die Schlufsfolgerung auf die Unhaltbarbeit der Theorie unrichtig werde; wogegen Mees (6) in weiteren Erörterungen bei Seiner Ansicht bleibt. Mees hält, in Uebereinstimmung mit Lothar Meyer's Auffassung, unter der nach Ihm auch von Thomsen getheilten Voraussetzung, dafs in einem Gemische die Moleküle aller Gase eine gleich grofse mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung besitzen, die Ansicht Naumann's für die wahre, dafs das Avogadro'sche Gesetz eine nothwendige Folge der Bernoulli'schen Theorie der Gase ist. Die erwähnte Voraussetzung nun erklärt L. Meyer für eine sehr einleuchtende, auch Ihm sehr wahrscheinliche Hypothese, wogegen Mees darauf aufmerksam macht, dafs ihre Richtigkeit durch Maxwell (7) bewiesen worden ist. Seitdem hat Naumann (8), gelegentlich einer ausführlichen Entwickelung des Avogadro'schen Gesetzes, einen von K. Zöppritz angefertigten kurzen Bericht über die Voraussetzungen, den Gang und die einschlägigen Ergebnisse der früheren Maxwell'schen (9) Beweisführung mitgetheilt, wonach Maxwell über die allgemeinen Voraussetzungen der mechanischen Gastheorie nicht hinaus-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 25. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 196. — (3) Jahresber. f. 1870, 75. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 185. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 595. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 842. — (7) Phil. Mag. [4] **35**, 185 bis 189 und früher daselbst **19**, 22. — (8) Gmelin-Kraut's Handb. der Chemie, 6. Aufl., Bd. **1**, Abth. 1, S. 23. — (9) Phil. Mag. 1860, [4] **19**, 22.

geht und die Ableitung selbst wohl begründet erscheint. Avogadro'sches Gesetz.
Sonach wäre der Beweis für das Avogadro'sche Gesetz als vollständig erbracht zu betrachten.

Fr. Mohr (1) geben die erwähnten Discussionen über das Avogadro'sche Gesetz Veranlassung zur Entwickelung Seiner Ansichten über Atome, Moleküle, Bedeutung mathematischer Entwickelungen, Bewegungsgröfse, Naumann'sche Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes, Mariotte'sches Gesetz, lebendige Kraft u. s. w. Aus einem zweiten gröfseren Aufsatz Mohr's (2) seien einige Schlufsbemerkungen mitgetheilt. Der Fehler der Avogadro'schen Hypothese beruhe eben darauf, dafs eine Annahme, welche für die einfachen Gase eine grofse Wahrscheinlichkeit habe, auch für die zusammengesetzten gelten solle. Die ungleichen Verdichtungsverhältnisse nöthigten zur Spaltung des Moleküls in Atome und dadurch zur Annahme einer grofsen Zahl hypothetischer Sätze. Nehme man wie beim Dulong-Petit'schen Gesetze an, dafs die Avogadro'sche Hypothese für die einfachen Gase gelte, aber nicht für die zusammengesetzten, so enthielten diese Gase in 1 Volum 1 Atom; Salzsäure, Wasser, Ammoniak enthielten in 2 Volum 1 Atom, und Phosphorwasserstoff in 4 Volum. Eine solche Verschiedenheit habe man ja trotz dem Avogadro'schen Gesetz für organische Körper beibehalten. Durch diese Beschränkung der Hypothese falle die Nothwendigkeit weg, Molekül und Atom zu unterscheiden, es fielen die von Ihm gemachten Einwendungen ab, das Atom werde gleich der Summe seiner Bestandtheile, und die ganze Molekulartheorie erscheine als eine sehr überflüssige Episode, welche der Wissenschaft nicht den geringsten Nutzen gebracht habe. — Hinsichtlich der Würdigung der einleitenden Worte Mohr's, wonach

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 78. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 491 bis 501.

Naumann sich darauf beschränke, die Behauptungen Seiner Gegner „zurückzuweisen“ und dann einfach auf Seiner Meinung zu beharren, mufs auf die schon angeführten Ausführungen Naumann's bezüglich des Avogadro'schen Gesetzes verwiesen werden, da Naumann gegenüber der Mohr'schen Unterstellung nicht einmal eine „Zurückweisung“ für nöthig befunden hat.

Blaserna (1) giebt eine Uebersicht über den Stand der Discussion des Avogadro'schen Gesetzes und insbesondere über die Mohr'schen Erörterungen einen einschneidend kritischen Bericht.

Diffusion der Quecksilberdämpfe.

Merget (2) hat Versuche über die Diffusion der Quecksilberdämpfe angestellt. Als Reagens diente Ihm besonders ammoniakalisches Silbernitrat, mit welchem einige Züge auf einem gewöhnlichen Papierstreifen hergestellt wurden, zuweilen bei starkem Sonnenlicht die Chloride von Palladium und von Platin. Durch zahlreiche Versuche zwischen + 25° und — 25°, sowie durch vier bei — 30°, — 35°, — 40° und — 44° wurde festgestellt, dafs die Verdampfung des Quecksilbers ein continuirlicher Vorgang ist, der selbst nicht durch die Erstarrung des Metalls unterbrochen wird und dafs die ausgesandten Dämpfe ein beträchtliches Diffusionsvermögen besitzen.

Dampfspannung des Quecksilbers.

V. Regnault (3) erinnert unter Bezugnahme auf die Versuche von Merget an Seine (4) Bestimmungen der Dampfspannungen des Quecksilbers von 0° bis 100° und theilt weiter einen 1838 angestellten aber nicht veröffentlichten Versuch mit, wonach bei — 13° sich genügend Quecksilberdampf entwickelt, um ein daguerréotypisches Bild bei 24 stündiger Aussetzung zu erzeugen. Derselbe

(1) Gazz. chim. ital. 1871, 64, 69; in kurz. Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 413. — (2) Compt. rend. **73**, 1356; Ann. chim. phys. [4] **25**, 121; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **22**, 258. — (3) Compt. rend. **73**, 1462; Ann. chim. phys. [4] **25**, 131. — (4) Ann. chim. phys. 1844, [3] **11**; Mémoires de l'Académie **21**, 506.

macht darauf aufmerksam, dafs hierbei in dem Quecksilberbehälter kein Luftstrom stattfindet, welcher die Quecksilberdämpfe fortbewegt.

Diffusion von Gasgemengen.

J. Stefan (1) hat eine umfassende Abhandlung veröffentlicht über das Gleichgewicht und die Bewegung, insbesondere die *Diffusion von Gasgemengen*, bezüglich deren wir uns auf die Wiedergabe der die Hauptergebnisse zusammenfassenden einleitenden Inhaltsübersicht beschränken müssen. — Die Gesetze, welche in der Mechanik für das Gleichgewicht und die Bewegung von Flüssigkeiten abgeleitet werden, gelten zunächst nur für einfache Flüssigkeiten, d. i. solche, welche aus lauter gleichartigen Molekülen bestehen. Sie gelten auch noch für zwei oder mehrere an einander liegende Flüssigkeiten, wenn sich diese nicht mischen können. Ist aber eine Flüssigkeit ein Gemenge, also aus verschiedenen Arten von Molekülen zusammengesetzt, oder sind mischbare Flüssigkeiten an einander gelagert, so stören die Erscheinungen der Diffusion die nach den Gesetzen der Hydrostatik und Hydrodynamik berechneten Zustände des Gleichgewichts und der Bewegung. Zur Berechnung der wirklichen Vorgänge in einem Gemenge müssen Gleichungen aufgestellt werden, welche die Bedingungen des Gleichgewichts und die Gesetze der Bewegung für jeden einzelnen Bestandtheil in dem Gemenge enthalten. Namentlich gilt diefs für Gase, welche alle sich gegenseitig zu durchdringen vermögen. Die Aufstellung der Gleichungen für das Gleichgewicht und die Bewegung von Gasgemengen, die Anwendung dieser Gleichungen zur Berechnung der Erscheinungen der Gasdiffusion, die Prüfung derselben durch den Vergleich zwischen Rechnung und Versuch, bilden den Gegenstand der Stefan'schen Abhandlung. Es werden im ersten Abschnitte derselben auf Grund des Erfahrungssatzes, dafs der Druck

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 63, 63 bis 124.

Diffusion von Gasgemengen.

eines Gasgemenges gleich ist der Summe der Partialdrucke der Bestandtheile, nach dem Principe : in einem Gemenge wird jedes einzelne Gas so gedrückt wie es selber drückt, die *Gleichungen des Gleichgewichts* für die einzelnen Bestandtheile eines Gasgemenges abgeleitet. Die Gleichungen sind die nämlichen, zu welchen das Dalton'sche Princip führt. Die Uebereinstimmung derselben mit der Erfahrung ist bekannt. Die aus ihnen nach dem d'Alembert'schen Princip folgenden Gleichungen der Bewegung stehen jedoch mit der Erfahrung in grobem Widerspruch. Dieser wird behoben wenn man obigem für das Gleichgewicht geltenden Satze folgende Ergänzung giebt : In einem Gemenge erfährt jedes einzelne Theilchen eines Gases, wenn es sich bewegt, von jedem anderen Gase einen Widerstand proportional der Dichte dieses Gases und der relativen Geschwindigkeit beider. Auf die Einheit des Volums kommt also ein dem Producte der Dichten beider Gase und ihrer relativen Geschwindigkeit proportionaler Widerstand in Rechnung. Besteht das Gemenge aus mehr Gasen, so ist der Widerstand für jedes einzelne gleich der Summe der Widerstände, mit denen ihm die anderen, jedes für sich gedacht, entgegenwirken. Auf Grund dieser Annahme werden im zweiten Abschnitte die *Gleichungen für die Bewegung* eines Gemenges von zwei und mehr Gasen abgeleitet. Die Gleichungen für ein Gemenge von zwei Gasen stimmen der Form nach überein mit jenen, welche Maxwell auf Grund einer speciellen Hypothese über die innere Constitution der Gase abgeleitet hat. Den Schlufs dieses Abschnitts bildet ein Excurs über die Natur des Widerstands und eine auf das analoge Verhalten der Elektricitäten im galvanischen Strom hinweisende Note. Im dritten Abschnitte werden die für ein *Gemenge von zwei Gasen* geltenden Gleichungen in derselben Weise, wie es schon von Maxwell geschehen, auf die Berechnung der freien Mengung zweier in ein Rohr eingeschlossener Gase angewendet. Die zur Berechnung dienende Gleichung ist von

derselben Form wie die Gleichung für die Verbreitung der Wärme durch Leitung. Für die Abhängigkeit des dem Leitungsvermögen entsprechenden Diffusionscoëfficienten von Temperatur, Druck und den Dichten der Gase führt die Theorie zu denselben Gesetzen, welche schon von Loschmidt (1) auf experimentellem Weg gefunden worden sind. Die directe Proportionalität des Diffusionscoëfficienten mit dem Quadrate der absoluten Temperatur, die umgekehrte mit dem Druck liefert die Theorie unmittelbar. Für die Abhängigkeit von den Dichten der Gase giebt die Theorie kein bestimmtes Gesetz, sie bezeichnet aber von den möglichen als das einfachste das der reciproken Quadratwurzel aus dem Producte der Dichten der beiden Gase. Im vierten Abschnitte werden die für ein *Gemenge von drei Gasen* geltenden Gleichungen angewendet zur Berechnung der Mengung zweier Gase, denen ein drittes gleichartig beigemischt ist. Es folgt, dafs die Geschwindigkeit der Diffusion, auf denselben Druck bezogen, durch das dritte Gas, wenn es gleichartig mit einem der beiden andern ist, nicht verändert wird, dafs sie aber für jedes der beiden Gase vergröfsert oder verkleinert wird, wenn das spec. Gewicht des beigemengten Gases unter oder über dem des anderen der zwei Gase liegt. Das dritte Gas bleibt dann nicht gleichförmig vertheilt, sondern wird anfänglich auf die Seite des specifisch leichteren getrieben und kehrt zum Schlufs wieder in die gleichförmige Vertheilung zurück. Diese von der Theorie vorausgesagten Erscheinungen sind durch die Versuche von Wretschko (2) bestätigt worden. Zur Berechnung der Erscheinungen der Diffusion in einem Gemenge von drei und mehr Gasen fordert die Theorie nur die Kenntnifs jener Constanten, welche die Diffusion je zweier der Gase im Gemenge charakterisiren. Mit Hülfe dieser werden im fünften Abschnitt nach For- Diffusion von Gasgemengen.

(1) Jahresber. f. 1870, 58. — (2) Jahresber. f. 1870, 60.

Diffusion von Gasgemengen. meln, welche sich durch *approximative Integration der für ein Gemenge von drei Gasen geltenden Gleichungen* ergeben, alle von Wretschko ausgeführten Untersuchungen berechnet und stehen die berechneten und beobachteten Daten in unerwarteter Uebereinstimmung. Im sechsten Abschnitte werden nach den nämlichen Formeln die von Benigar über die *Diffusion eines Gemenges von zwei Gasen in ein einfaches drittes* ausgeführten Versuche berechnet mit demselben der Theorie günstigen Erfolg. Im siebenten Abschnitte wird der *Einflufs der Feuchtigkeit auf die Diffusion* berechnet und den Versuchen entsprechend klein gefunden. Daran schliefsen sich einige Bemerkungen über das Verhalten des Wasserdampfs in der Luft. Der achte und letzte Abschnitt enthält die Anwendung der Gleichungen für die Bewegung von Gasgemengen auf die Theorie der *Diffusion der Gase durch poröse Wände.* Die Gleichungen werden dadurch diesem Falle angepafst, dafs der poröse Körper in demselben ebenfalls als Gas, aber als ein unbewegliches eingeführt wird. Für den einfachen Durchgang eines Gases durch eine Wand folgt das von Bunsen (1) aufgestellte Gesetz, dafs die austretende Gasmenge dem Ueberdruck proportional ist. Für den Diffusionscoëfficienten ergiebt sich analog dem für zwei Gase gefundenen Gesetz das der reciproken Quadratwurzel aus der Dichte des Gases. Es wird zugleich auf die Abänderung hingewiesen, welche dieses Gesetz erleiden mufs, wenn die Wand Gase zu absorbiren vermag. Für den Fall der entgegengesetzten Bewegung zweier Gase durch ein Diaphragma weicht die Theorie von der Bunsen'schen ab. Es folgt auch aus ihr das Graham'sche Gesetz des constanten Verhältnisses der ausgetauschten Gasmengen; doch ergeben sich die absoluten Mengen bei demselben Ueberdrucke kleiner, als beim einfachen Durch-

(1) Jahresber. f. 1857, 9.

gang und nicht blos von den Differenzen, sondern auch von den absoluten Werthen der Drucke abhängig. Es wird nachgewiesen, dafs der Widerstand, welchen das Diaphragma der Bewegung der Gase entgegensetzt, von derselben Ordnung ist wie jener, mit dem sich die bewegten Gase gegenseitig verzögern, oder jener, welcher aus der Beimengung eines dritten Gases zu den zwei diffundirenden entspringt.

E. H. Amagat (1) hat für *schweflige Säure* und *Kohlensäure* zwischen 0° und 250° die *Ausdehnung* im Vergleich mit Luft untersucht. Folgende Tabelle gibt die aus den Versuchsergebnissen berechneten Resultate, wobei der Ausdehnungscoëfficient der Luft beständig = 0·00367 gesetzt ist : Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit von Gasen.

| | Schweflige Säure | Kohlensäure |
|---|---|---|
| bei 0° | | 0·003724 |
| zwischen 0 und 10° | 0·004233 | |
| „ 10 „ 20° | 0·004005 | |
| bei 50° | 0·003846 | 0·003704 |
| „ 100° | 0·003757 | 0·003695 |
| „ 150° | 0·003718 | 0·003690 |
| „ 200° | 0·003695 | 0·003687 |
| „ 250° | 0·003685 | 0·003682. |

Amagat hat auch die *Zusammendrückbarkeit* genannter Gase zwischen denselben Temperaturgrenzen untersucht, indem Er von dem Atmosphärendruck ausging und die Gase auf die Hälfte des ursprünglichen Volums brachte. Folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse in Werthen des Verhältnisses (2) $\frac{p\,v}{p_1\,v_1}$ :

| | Schweflige Säure | Kohlensäure |
|---|---|---|
| bei 8° | | 1·0065 |
| „ 15° | 1·0185 | |
| „ 50° | 1·0110 | 1·0036 |
| „ 100° | 1·0054 | 1·0023 |
| „ 150° | 1·0032 | 1·0014 |
| „ 200° | 1·0021 | 1·0008 |
| „ 250° | 1·0016 | 1·0006. |

(1) N. Arch. phys. nat. **40**, 320; **41**, 365; im Ausz. Compt. rend. **73**, 183; Gazz. chim. ital. 1871, 430, 719. — (2) Vgl. Amagat's frühere Mittheilungen im Jahresber. f. 1869, 68.

Demnach nimmt mit steigender Temperatur die Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz regelmäſsig ab wie der Ausdehnungscoëfficient, welch letzterer seinen Grenzwerth nahezu in demselben Moment erreicht, in welchem das Gas dem Mariotte'schen Gesetz zu folgen beginnt.

Absorption von Gasen durch Kohle.

J. Hunter (1) hat den Einfluſs des Drucks auf die Absorption von *Ammoniak, Kohlensäure* und *Cyan* durch Cocosnuſsholzkohle untersucht. Von den 5 bis 6 Versuchsreihen für jedes Gas ist je die umfassendste nachstehend mitgetheilt. V bezeichnet das von 1 Vol. Kohle bei 0° und dem entsprechenden in mm Quecksilbersäule ausgedrückten Druck P absorbirte Gasvolum. Dieselbe Druckänderung bewirkt ungefähr dieselbe Aenderung in dem absorbirten Betrag eines jeden Gases.

| Ammoniak | | Kohlensäure | | Cyan | |
|---|---|---|---|---|---|
| V | P | V | P | V | P |
| 170·7 | 760·0 | 73·2 | 760·0 | 107·5 | 760·0 |
| 174·3 | 1104·3 | 84·0 | 927·9 | 107·7 | 1169·6 |
| 176·0 | 1178·0 | 85·5 | 1014·6 | 110·3 | 1291·2 |
| 178·2 | 1269·2 | 87·3 | 1100·2 | 112·0 | 1628·8 |
| 180·8 | 1369·5 | 91·6 | 1412·8 | 115·4 | 1873·4 |
| 183·5 | 1486·5 | 95·5 | 1625·6 | 121·0 | 2204·7 |
| 188·7 | 1795·1 | 100·4 | 1912·9 | 124·9 | 2678·2 |
| 196·7 | 2002·6 | 108·0 | 2324·1 | | |
| 209·8 | 2608·5 | 113·0 | 2960·2 | | |
| | | 132·4 | 3793·2. | | |

Dampfdichtebestimmung.

L. Carius (2) erläutert, gelegentlich einer Untersuchung der Zersetzungsproducte der Salpetersäure in der Wärme, durch Beschreibung und Zeichnung ein neues Verfahren der Dampfdichtebestimmung. Die Dämpfe entwickeln sich aus einer gewogenen Menge Substanz in einem zugeschmolzenen, mit einem indifferenten Gase gefüllten Glasrohr und es wird der nach dem Ausströmen aus dem

(1) Chem. Soc. J. [2] 9, 76. Dessen frühere Untersuchungen über Absorption von Dämpfen und Gasen durch Kohle sind besprochen Jahresber. f. 1865, 45; f. 1867, 87; f. 1868, 47; f. 1870, 52. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 829.

aufgeschmolzenen Glasrohr bei bestimmter, durch ein Dampfbad herzustellender, Temperatur zurückbleibende Bruchtheil des indifferenten Gases ermittelt.

Dampfdichtebestimmung.

T. E. Thorpe (1) hat einen, am a. O. nicht näher beschriebenen, Apparat vorgezeigt zur Bestimmung des spec. Gew. gewisser flüchtiger Verbindungen. Mittels desselben fand Er die Dichte des *Phosphoroxychlorids* $P\Theta Cl_3$ zu 7·47062, 7·47014, 7·47019; diejenige des *Vanadiumoxychlorids* $V\Theta Cl_3$ zu 8·06408, 8·06381, 8·06450. — Der Apparat lasse sich mit gröſseren oder kleineren Abänderungen auch anderweitig verwenden : zur Bestimmung von Ausdehnungscoëfficienten, als Pipette zum Bromen von Kohlenwasserstoffen.

Dichtigkeit der Elemente und ihrer Oxyde.

Die Leichtmetalle besitzen eine geringere, die Schwermetalle eine gröſsere Dichte als ihre Oxyde. Graham (2) hat gezeigt, daſs das in Legirung mit Palladium befindliche feste Hydrogenium im Mittel das spec. Gew. 0·733 besitze; das *Hydrogenium* gehört mithin zu den Leichtmetallen. Hält man nun nach H. Ludwig (3) Umschau unter den übrigen bisherigen Nichtmetallen (Metalloïden), so ist nur noch das auf der Grenze stehende *Silicium* specifisch leichter als sein Oxyd; alle übrigen Metalloïde hingegen verhalten sich, soweit man nachkommen kann, bezüglich des Dichtigkeitswechsels den Schwermetallen ähnlich. Man darf sonach die Classification der Metalle auf alle Elemente ausdehnen und *Leichtelemente* den *Schwerelementen* gegenüber stellen. Die ersteren zählen die stärksten Basenzeuger, die letzteren die stärksten Säurenzeuger zu ihren Gliedern. Ludwig gibt eine betreffende Zusammenstellung der Elemente und ihrer Oxyde nebst den zugehörigen spec. Gewichten.

(1) Chem. News **24**, 287. — (2) Jahresber. f. 1868, 144. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 588; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] **16**, 62.

Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten.

F. J. Stamkart (1) beschreibt eine Bestimmungsweise der Dichtigkeit einer Flüssigkeit in einem geschlossenen Raum. Dieselbe setzt voraus : dafs man die zu bestimmende Dichtigkeit schon angenähert kenne; dafs man in die Flüssigkeit einen hohlen Glaskörper hinablasse, dessen mittlere Dichtigkeit diejenige der Flüssigkeit wenig übertrifft; dafs man das Minimum der zur Hebung dieses Körpers in der Flüssigkeit erforderlichen Kraft messe durch den Magnetismus, welcher auf einen kleinen in dem Glaskörper angebrachten Magnetstab einwirkt. Stamkart macht schliefslich darauf aufmerksam, dafs Sein Verfahren auch das Mittel liefert, die Dichtigkeit einer Flüssigkeit, z. B. des Wassers, bei Temperaturen über ihrem Siedepunkt zu bestimmen.

Dichtigkeit von Salzlösungen.

C. Alph. Valson (2) hat eine einfache Regelmäfsigkeit zwischen den Dichtigkeiten der Lösungen verschiedener Salze festgestellt, entsprechend der früher von Ihm (3) zwischen ihren Capillarwirkungen beobachteten Beziehung. Alle angewandten Lösungen enthalten in 1 l Wasser 1 Aeq. des wasserfreien Salzes in Grammen. Als Ausgangspunkt dient das Chlorammonium MR, dessen normale Dichte 1·015 die geringste aller beobachteten ist. Man erhält die Dichte jeder anderen Lösung M'R' indem man einen constanten Modul m für die Ersetzung des Metallradicals Ammonium durch jedes andere Metall M' und einen zweiten Modul m' für die Ersetzung des Chlors durch jedes andere metalloïdische Radical R' zufügt. Die Werthe der verschiedenen *Dichtigkeitsmoduln* sind die folgenden in Tausenteln :

(1) Pogg. Ann. **144**, 470 aus Arch. néerland. **6**, 217. — (2) Compt. rend. **73**, 441; im Ausz. N. Arch. ph. nat. **42**, 92. — (3) Jahresber. f. 1870, 42.

Dichtigkeit von Salzlösungen.

| Metallisches Radical | Aequivalent | Modul | Metalloïdisches Radical | Aequivalent | Modul |
|---|---|---|---|---|---|
| Ammonium $NH_4$ | 18 | 0 | Chlor Cl | 35·5 | 0 |
| Kalium K | 39 | 30 | Brom Br | 80 | 34 |
| Natrium Na | 23 | 25 | Jod J | 127 | 64 |
| Calcium Ca | 20 | 26 | Sulfate $SO_4$ | 48 | 20 |
| Magnesium Mg | 12 | 20 | Nitrate $NO_6$ | 62 | 15 |
| Strontium Sr | 44 | 55 | Carbonate $CO_3$ | 30 | 14 |
| Baryum Ba | 69 | 73 | Dicarbonate $C_2O_5$ | 52 | 16 |
| Mangan Mn | 28 | 37 | | | |
| Eisen Fe | 28 | 37 | | | |
| Zink Zn | 30 | 41 | | | |
| Kupfer Cu | 32 | 42 | | | |
| Cadmium Cd | 56 | 61 | | | |
| Blei Pb | 104 | 108 | | | |
| Silber Ag | 108 | 105 | | | |

Um z. B. die Dichtigkeit einer Normallösung von Kaliumnitrat abzuleiten, hat man der Zahl 1·015 des Chlorammoniums die beiden Moduln des Kaliums 30 und des Radicals $NO_6$ 15 zuzuzählen und findet 1·060 in Uebereinstimmung mit dem Versuche. — Für concentrirte Lösungen trifft die Regel nicht zu. — Nach Valson entsprechen die von Ihm bezüglich der Salzlösungen erhaltenen Ergebnisse anderen neueren Anschauungen, insbesondere dem von P. A. Favre ausgesprochenen Grundsatz der Thermoneutralität. Man kommt also genau zu demselben Resultat, wenn man statt der Wärmewirkungen in Betracht zieht die Capillarwirkungen oder die Dichtigkeitsänderungen.

C. Marignac(1) begründet die Bemerkung, daſs die vorerwähnten s. g. Principien nur als Annäherungen betrachtet werden dürfen, die zwar hinreichen, um einen gesetzmäſsigen Zusammenhang zwischen den verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften zu erweisen, aber doch zu entfernt sind, um als Ausdruck des Gesetzes selbst betrachtet werden zu dürfen.

(1) N. Arch. ph. nat. 42, 94.

Dichteänderung des Meerwassers um den Gefrierpunkt.

K. Zoeppritz (1) hat das *Verhalten des Meerwassers in der Nähe des Gefrierpunkts* untersucht. Nach einer Zusammenstellung der bisherigen Beobachtungen, welche sämmtlich *kein* Dichtigkeitsmaximum über dem Gefrierpunkt ergeben, wird durch Herstellung ähnlicher Bedingungen, wie sie im Ocean stattfinden, geprüft, ob nicht bei Erkaltung gröfserer Seewassermengen von oben her, in den obersten Schichten schon vor Erreichung des Nullpunktes eine molekulare Umlagerung und Ausscheidung des Salzes stattfinden und durch Diffusion des letzteren nach unten eine Concentrations- und Temperaturzunahme mit der Tiefe gefunden werden könne, während das von seinem Salz befreite Wasser an der Oberfläche zum Gefrieren kommen könnte. Die Versuche haben die Möglichkeit dieser Annahme abgeschnitten und gezeigt, dafs sich das Meerwasser wie jede andere Flüssigkeit (mit Ausnahme des reinen Wassers) verhält.

Baumé's Hydrometer.

Wilson H. Pile (2) erläutert ein Verfahren zur Herstellung Baumé'scher Hydrometer, giebt die Beziehung zwischen den Angaben dieses Instruments und den spec. Gewichten und stellt eine gröfsere Zahl sich entsprechender Grade und spec. Gew. in Tabellenform zusammen.

Spec. Volum und Ausdehnung von Flüssigkeiten.

J. Pierre und E. Puchot (3) machen darauf aufmerksam, dafs, wenn man die Volume bei den Siedetemperaturen zur Einheit nimmt, die Volume des *Propylchlorürs* und des *Butylchlorürs* in gleichen Abständen von ihren respectiven Siedepunkten durch gleiche Zahlenwerthe ausgedrückt sind. Die Vergleichung des *Butylbromürs* und des *Propylbromürs* bestätige weiter die von Pierre vor mehr als 20 Jahren gemachte Beobachtung, dafs eine Flüssigkeit gewöhnlich zwischen denselben Temperatur-

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **5**, 497. — (2) Chem. News **24**, 28. — (3) Ann. chim. phys. [4] **22**, 311 u. 314; Ann. Chem. Pharm. **163**, 276 u. 278. Vgl. auch diesen Jahresber. bei „organische Chemie“.

grenzen um so ausdehnbarer ist, je niedriger ihr Siedepunkt liegt.

H. L. Buff(1) hat im Anschlufs an frühere (2) Untersuchungen das spec. Volum eines zwischen 96·5⁰ und 96·8⁰ siedenden Allylalkohols bei 96·5⁰ zu 74·6, also in der That etwas gröfser gefunden als sich nach den Zahlen von H. Kopp (3) berechnet. Da nun der untersuchte Allylalkohol noch etwas Wasser enthielt, welches das spec. Volum sinken läfst, so erachtet Buff das spec. Volum von 74·6 auch noch für etwas zu gering. Spec. Volum des Allylalkohols.

H. Wild (4) kritisirt die in einer Arbeit über die Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten eines Silberbarrens von E. Plantamour und A. Hirsch gemachte Bemerkung, dafs Ihre und Paalzow's Bestimmungen der absoluten Ausdehnung des Normalmafses von Aluminiumbronze in dem eidgenössischen Bureau für Mafs und Gewicht weder unter sich noch mit den früheren Wild's übereinstimmen. Plantamour und Hirsch (5) antworten unter Mittheilung einiger Einzelheiten Ihrer in Gemeinschaft mit Paalzow ausgeführten Versuche. Wild (6) entgegnet mit neuen Untersuchungen, nach welchen bis jetzt kein Grund vorliege für die Annahme einer Veränderlichkeit in der Ausdehnung des erwähnten Normalbarrens und demnach alle auf diesen Barren sich stützenden Resultate ihren vollen Werth behalten. Ausdehnung fester Körper.

---

Nach einem Vortrag von W. Odling (7) über die wiederaufgelebte Phlogistontheorie enthält diese vielfach mifsbrauchte Lehre ein Element von unvergänglicher Thermisch-chemische Untersuchungen. Phlogiston und Energie.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 647. — (2) Jahresber. f. 1866, 19. — (3) Jahresber. f. 1855, 21; f. 1856, 22. — (4) N. Arch. ph. nat. 41, 5. — (5) N. Arch. ph. nat. 41, 8. — (6) N. Arch. ph. nat. 41, 372. — (7) Chem. News 23, 243, 256; im Ausz. (Corresp.) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 421.

Lebenskraft und Wahrheit. Wenn auch nach den Schriften der Begründer der Phlogistontheorie, Becher's und Seines Schülers Stahl, und ihrer Schüler den verschiedenen Autoren nicht die jetzt herrschende genaue Kenntnifs der „*Energie*“ beizumessen sei, so hätten die Phlogistiker doch zu ihrer Zeit eine wirkliche Naturwahrheit besessen, welche in dem unmittelbar darauf folgenden Zeitraum der antiphlogistischen Theorie übersehen worden sei und sich unterdefs in einer bestimmten Form herausgebildet habe. Was Becher und dessen Nachfolger erfafst und so hartnäckig festgehalten hätten, besitzen wir jetzt in bewufster und quantitativer Bestimmung als einen Theil der höchsten wissenschaftlichen Generalisation.

Thermodynamik oder mechanische Wärmetheorie.

J. M. Rankine (1) antwortet durch einen Aufsatz über die thermodynamische Hypothese der Molekularbewegungen auf die letzte Einrede von J. M. Heath (2), worauf Dieser (3) durch eine Betrachtung über Condensation ohne Wärmeerzeugung Seine abweichenden Anschauungen zu rechtfertigen sucht.

Zusammenhang der Naturkräfte.

Eine von 1850 datirte Abhandlung von L. A. Colding (4) über die allgemeinen Naturkräfte und deren wechselseitige Abhängigkeit hat P. G. Tait ins Englische übersetzt. Dieselbe liefert einen Anhalt zur Beurtheilung der Leistungen Colding's auf dem Gebiete der mechanischen Wärmetheorie (5).

Umsetzung von lebendiger Kraft in Schmelzwärme.

E. Hagenbach (6) kommt für die Erklärung der Schmelzung bleierner Geschosse beim Aufschlagen auf

(1) Phil. Mag. [4] **41**, 62. — (2) Jahresber. f. 1870, 75. — (3) Phil. Mag. [4] **41**, 127. — (4) Phil. Mag. [4] **42**, 1 bis 20. — (5) Genannter dänischer Forscher ist neben J. R. Mayer und J. P. Joule ein weiterer, wenn auch früher weniger bekannter Entdecker der Aequivalenz von Wärme und Arbeit. Vgl. in dieser Hinsicht z. B. die kurzen geschichtlichen Anmerkungen in Alex. Naumann's Grundrifs der Thermochemie, 1869, S. 19 u. 20. — (6) Pogg. Ann. **140**, 486; **143**, 153.

eine Eisenplatte zu dem Resultat, dafs dabei fast alle lebendige Kraft in die Wärme umgesetzt wird, welche zur Erwärmung und Schmelzung des Blei's nothwendig ist.

*Zurückführung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf allgemeine mechanische Principien.*

R. Clausius (1) knüpft an Seinen (2) früher entwickelten Satz über das Virial an und zeigt, wie das Gesetz, wonach die Arbeit, welche die Wärme bei einer Anordnungsänderung eines Körpers thun kann, der absoluten Temperatur proportional ist, und mit ihm der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie sich auf allgemeine mechanische Principien zurückführen läfst. Dabei hält Clausius an der Annahme fest, dafs die in einem Körper wirklich vorhandene Wärme nur von seiner Temperatur und nicht von der Anordnung seiner Bestandtheile abhänge (3). — Danach macht L. Boltzmann (4) geltend, dafs Er schon in einer 1866 erschienenen Abhandlung (5) den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie in ähnlicher Weise auf allgemeine mechanische Principien zurückgeführt habe. Hierauf gesteht Clausius (6), welcher Boltzmann's Abhandlung vollständig übersehen hatte, Diesem in allen übereinstimmenden Punkten beider Abhandlungen unbedingt die Priorität zu. Er räumt ein, dafs Boltzmann's Ausdrücke der Disgregation und Entropie bis auf zwei näher erörterte Punkte mit den Seinigen übereinstimmen; aber Dessen allgemeine mechanische Gleichung, aus welcher Derselbe diese Ausdrücke abgeleitet habe, sei mit der Seinigen nicht identisch, sondern nur ein specieller Fall derselben.

*Wärmegleichgewicht.*

L. Boltzmann hat mathematische Entwickelungen veröffentlicht über das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen (7) und über einige allge-

(1) Pogg. Ann. **142**, 433. — (2) Jahresber. f. 1870, 77. — (3) Bezüglich dieses Satzes vgl. Jahresber. f. 1870, 118; f. 1869, 87. — (4) Pogg. Ann. **143**, 211. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **53**. — (6) Pogg. Ann. **144**, 265. — (7) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 397 bis 418.

Zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

meine Sätze über Wärmegleichgewicht (1). Derselbe (2) hat ferner einen analytischen Beweis gegeben des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie aus den Sätzen über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft. — Er kommt dabei zu den Folgerungen, dafs die wahre *Wärmecapacität* gleich ist einer Constanten multiplicirt mit der Anzahl der Atome in der Gewichtseinheit, und dafs für feste Körper in erster Annäherung die auf innere Arbeitsleistung verwendete Wärmemenge gleich ist der auf Temperaturerhöhung verwendeten.

Absolute Temperatur.

H. Highton (3) hält die Annahme eines absoluten Nullpunkts der Temperatur für gänzlich absurd. — Derselbe (4) wendet sich gegen die mechanische Aequivalenz der Wärme.

Mechanische Aequivalenz der Wärme.

Eiscalorimeter.

Th. Andrews (5) macht darauf aufmerksam, dafs J. Herschel (6) eine Verbesserung des Eiscalorimeters von Lavoisier und Laplace angegeben habe, welche im Princip und selbst in einigen Details dieselbe sei, wie die Methode, welche Bunsen (7) bei Seinen neuen calorimetrischen Untersuchungen befolgte. — R. Bunsen (8) hält Seine Unkenntnifs des im Appendix eines astronomischen Werks von 1847 stehenden und seitdem von Niemand erwähnten, geschweige denn geprüften oder benutzten Vorschlags von Herschel für entschuldbar und nimmt Veranlassung, wenn auch nur eines der wesentlichsten Principien hervorzuheben, auf welchen die Verschiedenheit des von Herschel vorgeschlagenen und des von Ihm beschriebenen Instruments beruht. — C. Bohn (9) bemerkt, dafs wenn nun doch einmal eine, nach Seiner Ansicht nicht nothwendige, Prioritätsreclamation gemacht

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 679 bis 711. — (2) Das. 712 bis 732.— (3) Chem. News **23**, 176. — (4) Chem. News **23**, 52, 165. — (5) Pogg. Ann. **142**, 320. — (6) Results of Astronomical Observations at the Cape of Good Hope (Appendix, p. 447), veröffentlicht i. J. 1847. — (7) Jahresber. f. 1870, 80. — (8) Pogg. Ann. **142**, 616; Phil. Mag. [4] **41**, 392. — (9) Pogg. Ann. **142**, 618.

werden solle, nicht zu übersehen sei, dafs schon viel früher die Sache weiter gediehen wäre als sie Herschel geführt habe. R. Hermann (1) habe den Uebelständen des Lavoisier-Laplace'schen Eiscalorimeters dadurch abzuhelfen gesucht, dafs Er als Mittel der Messung die Volumänderung des Eises beim Schmelzen gewählt habe, und habe Seinen Apparat beschrieben und eine Zeichnung davon gegeben.

E. Reichert (2) beschreibt unter Beigabe einer Abbildung einen neuen Thermoregulator, welcher im Wesentlichen aus einem Thermometer mit grofsem Gefäfs besteht und in das auf constanter Temperatur zu erhaltende Wasser- oder Oelbad eingetaucht wird. Das in Folge der Erwärmung sich ausdehnende Quecksilber regelt die Zuflufsöffnung des zur Heizung dienenden Leuchtgases. Diese Vorrichtung wird von C. Kramer, Glasbläser in Freiburg (Baden), zum Preise von 2 Thlr. hergestellt. Ref. darf hinzufügen, dafs Er sich von den guten Leistungen einer solchen wiederholt überzeugt hat. Thermoregulator.

Fr. Mohr (3) kommt durch Seine Anschauungen über die Natur der Gase zu dem Schlufs, dafs die specifische Wärme für die Atomgewichte der Gase eine gleiche Gröfse ist, wie nach dem Dulong'schen Satz für die festen Elemente. Spec. Wärme der Gase.

Fr. Mohr scheint keine Kenntnifs davon zu haben, dafs die von Ihm (4) veröffentlichte Ableitung des Verhältnisses der specifischen Wärme der Gase bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum unter Benutzung des von Joule (5) durch Reibungsversuche bestimmten Arbeitswerths der Wärmeeinheit schon längst Ableitung des Verhältnisses der beiden spec. Wärmen der Gase.

(1) Nouveaux mémoires de la société impér. des naturalistes de Moscou, 1834, Bd. 3, S. 155. — (2) Pogg. Ann. 144, 467. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 284. — (4) Pogg. Ann. 142, 477; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 490; Gazz. chim. ital. 1871, 428. — (5) Jahresber. f. 1850, 36.

durch Lehrbücher (1) allgemeinere Verbreitung gefunden hat, nachdem die betreffende Beziehung schon vor 20 Jahren durch Clausius (2) entwickelt worden ist.

Wärmewirkungen bei Ausdehnung und Zusammendrückung von Gasen.

V. Regnault (3) beschreibt ausführlich die durch Zeichnungen veranschaulichten Apparate und die Versuchsverfahren zur Untersuchung der Ausdehnung der Gase hinsichtlich der damit verknüpften Wärmeerscheinungen. Der erste Theil der Ausdehnungs- und Zusammendrückungsversuche hatte Ihm bewiesen, daſs zur Bestimmung der bei der statischen Ausdehnung eines Gases gebundenen oder der bei der Zusammendrückung entbundenen Wärmemenge die gesammte Gasmenge beständig in dem Calorimeter bleiben muſs, damit weder durch das im Inneren befindliche Gas erzeugte Arbeit bei der Ausdehnung weggehen, noch auſserhalb geleistete Arbeit bei der Zusammendrückung eingehen könne. Er beschreibt daher im zweiten Theil die der erwähnten Bedingung entsprechenden Versuche. Aber der eigentlich wichtige, für den Schluſs aufbewahrte Theil der Arbeit, nämlich die Ergebnisse aus mehr als 600 Beobachtungen über atmosphärische Luft bei Drucken von 0·10 m bis etwa 6 m unter verschiedenen das Resultat beeinflussenden Umständen fand sich leider in Folge der Kriegsereignisse bei der Rückkehr Regnault's in Sein Laboratorium von *Sèvres* zerstört.

Verdampfungswärme sehr flüchtiger Flüssigkeiten.

V. Regnault (4) hat ferner Untersuchungen ausgeführt über die Verdampfungswärme einiger sehr leicht flüchtigen Flüssigkeiten. Von denselben ist ebenfalls alles verloren gegangen, was sich auf die schweflige Säure, auf Methyläther, Methylchlorid und auf Schwefelwasserstoff bezog. Dagegen fanden sich theilweise wieder die Er-

(1) Vgl. z. B. Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie von H. Buff, H. Kopp und F. Zamminer, 1857, 225 oder 1863, **1**, 199. — (2) Jahresber. f. 1850, 41. — (3) Ann. chim. phys. [4] **24**, 342 bis 374. — (4) Ann. chim. phys. [4] **24**, 375 bis 443.

gebnisse der Untersuchungen über *Kohlensäure* (Siedepunkt −78·2° bei 760 mm), über *Ammoniak* (Siedepunkt −38·5°) und über *Aethylchlorid* (Siedepunkt +12·5°). Regnault beschreibt die Anwendung der durch Abbildungen veranschaulichten Apparate. Ohne ausführliches Eingehen auf die Bedeutung der Beobachtungswerthe und die sich hieran schliefsenden Ableitungen würden die in Tabellen zusammengestellten Endergebnisse nicht verständlich sein, weshalb auf die Abhandlung selbst verwiesen werden mufs.

J. Moutier (1) giebt mathematische Entwickelungen bezüglich der Wärmeentwickelung beim Lösen der Gase in Flüssigkeiten. Lösungswärme der Gase.

F. Narr (2) hat Versuche angestellt über die Erkaltung und Wärmeleitung in Gasen, die sich auf *Wasserstoff*, *Stickstoff*, *Luft* und *Kohlensäure* beziehen bei einem Druck von 90 mm. Der Beschreibung des Apparats, der Versuchsmethode und Berechnung reiht Narr die Zahlenergebnisse der Untersuchung an. Aus den unmittelbaren Schlüssen seien folgende Resultate hervorgehoben: 1) Der mathematische Ausdruck, den Dulong und Petit abgeleitet, stellt das wahre Gesetz für die Aenderung der Erkaltungsgeschwindigkeit mit der Temperatur nicht dar, insofern er den blosen Erkaltungseffect der Gase angeht. 2) Der Erkaltungseffect der verschiedenen Gase ist sehr verschieden; dieselben ordnen sich hierbei nicht nach ihrem chemischen, sondern nach ihrem physikalischen Verhalten, indem Wasserstoff und Kohlensäure — zwei durch die grofse Verschiedenheit ihres specifischen Gewichts und ihrer Wärmecapacität so ausgezeichnete Gase — auch hierin Extreme darstellen, während Stickstoff und atmosphärische Luft, die durch fast identische physikalische Constanten charakterisirt sind, auch fast identische Erkaltungsgeschwindigkeiten be- Erkaltung und Wärmeleitung in Gasen.

(1) Compt. rend. **72**, 616. — (2) Pogg. Ann. **142**, 123.

Erkaltung und Wärmeleitung in Gasen.

sitzen. 3) Die Berechnungen, welche die beobachteten Temperaturen in ihrer Abhängigkeit von den Abkühlungszeiten durch die Formel : $\log T_0 - \log T = a_1 x + a_2 x^2$ darzustellen suchten, ergaben, daſs in allen Fällen der Coëfficient $a_2$ einen sehr kleinen Werth erhielt, der mit Ausnahme der Beobachtungsdata, die sich auf Wasserstoff bezogen, negativ war. Hieraus ergab sich schon, daſs die Abweichungen vom Newton'schen Gesetz nicht bedeutend seien und daſs Wasserstoff sich im entgegengesetzten Sinne davon entferne.... 4) Auch bei den Berechnungen, welche sich auf die Erkaltung im Vacuo bezogen, ergab sich ein sehr kleiner Werth des Coëfficienten $a_2$, so daſs die Abweichungen der nach der Formel : $v = mT$ berechneten Erkaltungsgeschwindigkeiten von den beobachteten unbedeutend gröſser, als bei den Erkaltungseffecten des Wasserstoffs waren... Es erscheint Narr sonach höchst wahrscheinlich, daſs das Newton'sche Gesetz der wahre Ausdruck für den Erkaltungseffect der blosen Strahlung sei. — In Seinen theoretischen Schluſsbetrachtungen, für welche Narr die der mechanischen Wärmetheorie entsprechende Constitution der Gase einführt, hält Derselbe den Schluſs für vollkommen berechtigt, daſs das Wärmeleitungsvermögen der Gase auſser von ihrer Wärmecapacität hauptsächlich von ihrem spec. Gew. abhängt, das für die Geschwindigkeit und die mittlere Weglänge ihrer Moleküle maſsgebend sei.

Wärmeleitung in Gasen.

Fr. Mohr (1) erklärt die von Magnus entdeckte ungleiche Leitungsfähigkeit der Gase für Wärme aus der gröſseren Geschwindigkeit der specifisch leichteren Gase. — Dem gegenüber macht R. Clausius (2) darauf aufmerksam, daſs Er (3) schon in einer 1862 veröffentlichten ziemlich

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 85; im Ausz. Gazz. chim. ital. 1871, 71. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 269. — (3) Pogg. Ann. **115**, 1; R. Clausius, Abhandl. über die mechan. Wärmetheorie **2**, 277.

ausgedehnten Abhandlung die Wärmeleitung der Gase aus der Molekularbewegung erklärt und ihren Zusammenhang mit dem spec. Gew. bestimmt nachgewiesen habe. Auch eine fernere in dem Aufsatze von Mohr erwähnte Erscheinung, nämlich dafs bei gleich starkem galvanischem Strome ein in Kohlensäure befindlicher Platindraht schon glühen kann während ein in Wasserstoff befindlicher ebensolcher Draht noch dunkel ist, habe Er (1) in einer besonderen Abhandlung 1852 weitläufig besprochen. — In Gegenbemerkungen kritisirt Mohr (2) einige von Clausius erhaltene Resultate und hebt Seine eigene Berechtigung zu Prioritätsansprüchen auf dem Gebiete der Gastheorie hervor. — In einer Erwiderung hierauf erklärt und rechtfertigt Clausius (3) Seine Absicht, von einer Vertheidigung gegen Angriffe von Seiten Mohr's Abstand zu nehmen.

Wärmeleitung in geschichteten Flüssigkeiten.

Hinterlassene Versuche von Despretz über die Wärmeleitung in geschichteten Flüssigkeiten hat Saigey veröffentlicht (4). Ein hölzernes cylindrisches Gefäfs, 72 cm hoch und 40 cm im Durchmesser, wurde zur Hälfte mit Nitrobenzin von dem spec. Gew. 1·20 gefüllt und darüber Wasser gegossen. Zehn horizontale Thermometer dienten zur Beobachtung des stationären Temperaturzustands, während eine constante Wärmequelle auf die Oberfläche des Wassers wirkte. Bei dem Versuch Nr. 1 befanden sich die Gefäfse der Thermometer in der Axe des Cylinders, bei dem Versuch Nr. 2 reichten dieselben blos bis in die Mitte des Halbmessers. Die nachfolgende Tabelle giebt die Abstände der Thermometer von der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten und die Ueberschüsse der be-

(1) Pogg. Ann. 87, 501; Jahresber. f. 1852, 39. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 485. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 579. — (4) Monit. scientif. 1870, 254; im Ausz. Pogg. Ann. 142, 626; Compt. rend. 72, 484.

Wärmeleitung in geschichteten Flüssigkeiten.

obachteten Temperaturen über die Temperatur der Umgebung.

| | Thermometer | Versuch Nr. 1 | | Versuch Nr. 2 | |
|---|---|---|---|---|---|
| Wasser | A | 133·7 mm | 41·26° | 137·44 mm | 41·15° |
| | B | 101·8 | 31·17 | 110·34 | 32·01 |
| | C | 69·1 | 23·62 | 80·25 | 24·76 |
| | D | 41·5 | 18·66 | 49·25 | 19·16 |
| | E | 17·5 | 15·68 | 15·90 | 14·83 |
| Nitrobenzin | F | 17·5 | 11·83 | 15·90 | 10·68 |
| | G | 46·6 | 7·09 | 41·90 | 6·84 |
| | H | 75·7 | 4·48 | 69·80 | 4·36 |
| | I | 106·2 | 2·56 | 101·40 | 2·42 |
| | K | 138·6 | 1·50 | 133·00 | 1·11 |

Saigey hat die diesen Zahlen entsprechenden Curven gezeichnet, indem Er die Abstände als Abschissen und die Temperaturüberschüsse als Ordinaten benutzte. Für gleiche Abstände bilden letztere annähernd geometrische Proportionen. Nimmt man die Abstände = 17·5 mm, so ist das mittlere Verhältniſs der auf einander folgenden Ordinaten :

| | Versuch Nr. 1 | Versuch Nr. 2 |
|---|---|---|
| im Wasser | 0·861 | 0·863 |
| im Nitrobenzin | 0·739 | 0·703. |

An der Grenze der beiden Flüssigkeiten hatte Despretz leider keine Thermometer angebracht. Die beiden Curven gehen hier auseinander; vom Wasser zum Nitrobenzin, welches beiläufig 3·7 mal schlechter leitet, steigt die berechnete Temperatur um 2 bis 3°.

Spec. Wärme wässeriger Lösungen.

A. Wüllner (1) weist die Behauptungen Thomsen's (2) bezüglich der Ungenauigkeit der Versuchswerthe von Schüller (3) für die spec. Wärme wässeriger Lösungen als unzutreffend zurück.

(1) Pogg. Ann. **148**, 156. — (2) Jahresber. f. 1870, 105. — (2) Jahresber. f. 1869, 98.

Nach Fr. Mohr (1) zeigen sich bei chemischen, unter Wärmewirkungen stattfindenden Verbindungen die Veränderungen in der Art, dafs 1) wenn Wärme ausgetreten ist, das neue Product einen höheren Schmelzpunkt, Siedepunkt, geringere Flüchtigkeit besitzt als das Mittel der Componenten, 2) wenn Wärme eingetreten ist, d. h. wenn Kälte entstanden ist, das neue Product leichter schmelzbar, leichter vergasbar, schwerer gefrierbar ist als das Mittel der Componenten. Mohr schliefst aus den Erscheinungen bei der Verbindung des Wassers mit anderen Körpern, dafs sämmtliche Hydrate mit ihrem Wassergehalt als darin vorhandenem Bestandtheil wieder herzustellen sind, wie Kalkhydrat, Schwefelsäurehydrat u. s. w. Wärmewirkungen des Wassers bei Lösungen.

P. A. Favre (2) hat vermittelst abgeänderter und hinsichtlich ihrer Einrichtung in einer Anmerkung von Ihm näher besprochener Quecksilbercalorimeter Wärmeentwickelungen beobachtet und in Tabellen zusammengestellt, welche betreffen 1) die Bildung einiger Zink- und Kupfersalze; 2) die Auflösung einiger Salze in reinem Wasser und in Wasser, welches ein oder mehrere Aequivalente gewisser Säuren oder Basen oder anderer Salze gelöst enthält; 3) die successive Lösung mehrerer Salze in viel Wasser; 4) die Niederschlagung von 1 Aeq. Schwefelsäure als Baryumsulfat aus verschiedenen Sulfaten, welche stets die gleiche Wärmemenge ergibt unabhängig von dem gelösten Sulfat. Wärmeentwickelungen bei Mischungen.

J. Thomsen (3) hat die *Affinität des Wasserstoffs zum Chlor* durch Verbrennung von Chlor in einer Atmosphäre von Wasserstoff bestimmt. Den Verbrennungsraum bildete eine Platinhohlkugel von 0·5 l Inhalt, welche in dem etwa 2500 g Wasser enthaltenden Calorimeter sich befand. In demselben Apparat wurde auch die *Affinität* Verbindungswärme von Wasserstoff mit Chlor, mit Sauerstoff, mit Stickstoff.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 814 bis 823. — (2) Compt. rend. 72, 717. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 941.

Verbindungswärme von Wasserstoff mit Chlor, mit Sauerstoff, mit Stickstoff.

*des Wasserstoffs zum Sauerstoff* erforscht. Es wurde Sauerstoff in einer Atmosphäre von Wasserstoff durch den Inductionsfunken angezündet und verbrannt. Die *Affinität des Wasserstoffs zum Stickstoff* läfst sich nicht direct bestimmen, weil die beiden Körper sich nicht direct verbinden. Am geeignetsten für diese Bestimmung ist die schon von Favre und Silbermann angewandte Zersetzung der Ammoniaklösung durch Chlor. Die den Procefs begleitende Wärmeentwicklung läfst sich folgendermafsen zergliedern:

$$(4\,NH_3\,Aq, 3\,Cl) = 3\,[(Cl, H, Aq) + (NH_3\,Aq, ClH\,Aq)] - (N, H_3, Aq).$$

Für die Berechnung sind die von Stas (1) bestimmten Atomzahlen zu Grunde gelegt, indem $\Theta = 16$, $H = 1{\cdot}0025$, $H_2\Theta = 18{\cdot}005$, $Cl = 35{\cdot}457$, $Na = 23{\cdot}043$, $Ag = 107{\cdot}930$, $N = 14{\cdot}044$.

Folgende tabellarische Vergleichung gibt die Resultate nebst den Zahlen von Favre und Silbermann und denselben Zahlen mit Benutzung der von Favre berichtigten Absorptionswärme des Chlorwasserstoffs:

| | Thomsen | Favre und Silbermann | Favre |
|---|---|---|---|
| $(H_2, \Theta)$ | 68376 cal | 68924 | — |
| (H, Cl) | 22001 *) | 23783 | 23783 |
| (HCl, Aq) | 17314 **) | 16411 | 17479 |
| $(NH_3Aq, HClAq)$ | 12270 | 13536 | 13536 |
| $(H, Cl, NH_3Aq)$ | 51585 | 53730 | 54798 |
| $3\,(H, Cl, NH_3Aq)$ | 154755 | 161190 | 164394 |
| $(4\,NH_3Aq, 3\,Cl)$ | 119613 | 129720 | 129720 |
| $(N, H_3, Aq)$ | 35142 | 31470 | 34674 |
| $(NH_3, Aq)$ | 8435 | 8743 | 8743 |
| $(N, H_3)$ | 26707 | 22727 | 25931 |

*) Mittel von 21975, 22018, 22003, 22008.
**) Mittel von 17279, 17351, 17311.

Zersetzungswärme des Chlorstickstoffs.

J. Thomsen (2) macht darauf aufmerksam, dafs sich bei der Berechnung der Versuche von H. Sainte-Claire

(1) Jahresber. f. 1867, 15; f. 1865, 16. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 922.

Deville und P. Hautefeuille (1) über die bei der Zersetzung des Chlorstickstoffs sich entwickelnde Wärmemenge Irrthümer eingeschlichen haben, nach deren Beseitigung die Uebereinstimmung der beiden Resultate gänzlich verschwindet und sich eine Differenz von 30 Proc. herausstellt. Anläfslich des Umstands, dafs die zweite Bestimmung mit dem Quecksilbercalorimeter nach Favre und Silbermann erhalten worden ist, hebt Thomsen wiederholt die Unbrauchbarkeit dieses Instruments hervor, nachdem Er Seinen früheren (2) diefsbezüglichen Ausführungen unterdefs (3) weitere vergleichende Zusammenstellungen hatte folgen lassen zum Erweis, dafs das Quecksilbercalorimeter ganz ungeeignet sei zur Erreichung genauer thermochemischer Bestimmungen.

Ungenauigkeit des Quecksilbercalorimeters.

A. Ditte (4) hat die Wärmeentwickelungen bei der Verbindung von *Magnesium, Cadmium, Indium* und *Zink* mit *Sauerstoff* bestimmt. Er wandte dabei das Quecksilbercalorimeter für zwei Methoden an. Nach der einen wurde die Wärmeentwickelung beim Auflösen einerseits des Metalls andererseits des Oxyds in Schwefelsäure bestimmt und aus dem Unterschied die gesuchte Zahl berechnet. Nach der zweiten wurde die Wärmeentwickelung beim Auflösen einerseits des Metalls andererseits des Oxyds in Jodsäure bestimmt; 1 Aeq. Metall zersetzt beim Uebergang in Jodat $^1/_5$ Aeq. Jodsäure, wodurch 2792 cal verbraucht werden (5) : hiernach konnte die Verbrennungswärme des Metalls abgeleitet werden. Für Magnesium kamen beide Methoden zur Anwendung, für Zink und Indium die erste, für Cadmium die zweite. Folgende Verbrennungswärmen wurden erhalten :

Wärmeentwickelung bei der Oxydation des Magnesiums, Cadmiums, Indiums und Zinks.

(1) Jahresber. f. 1869, 130. — (2) Jahresber. f. 1869, 118. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 591; Bull. soc. chim. [2] 16, 67. Vgl. auch diesen Jahresbericht S. 76. — (4) Compt. rend. 72, 762, 858; 73, 108; N. Arch. ph. nat. 41, 344, 432; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 529; Bull. soc. chim. [2] 16, 61. — (5) Vgl. Ditte, Jahresber. f. 1870, 134.

| | | |
|---|---|---|
| Magnesium | 6130·5 cal | 73568 cal |
| Zink | 1357·6 | 44258 |
| Indium | 1044·6 | 37502 |
| Cadmium | 271·1 | 15213. |

Der Unterschied der für das Zink gefundenen Zahl von der Favre'schen 42451 cal hat seinen Grund in der verschiedenen Lösungswärme der Oxyde je nach der Temperatur, auf welche dieselben vorher erhitzt wurden. Für das *Zinkoxyd* fand Ditte (1) folgende Wärmewirkungen beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure, je nach der vorgängigen Erhitzung des Zinkoxydhydrats :

Einfluſs des Erhitzens auf den Wärmeinhalt des Zinkoxyds.

| T | für 1 g | für 1 Aeq. |
|---|---|---|
| 350° | 244·2 cal | 10012 cal |
| Dunkelrothgluth | 272 | 11155 |
| Hellrothgluth | 299·7 | 12288. |

Einfluſs des Erhitzens auf den Wärmeinhalt der Magnesia.

Den bedeutenden Einfluſs der Temperatur allein auf die Eigenschaften eines Körpers zeigt Ditte (2) an folgenden Versuchsergebnissen mit *Magnesia*. T bedeutet die Glühtemperatur; $D_0$ die Dichte des geglühten Oxyds; $\alpha$ den Ausdehnungcoëfficienten desselben zwischen 0° und 100° für 1°; $Q_1$ die Auflösungswärme von 1 Aeq. Magnesia in verdünnter Schwefelsäure; $D_0'$ die Dichte des durch Befeuchten der calcinirten Magnesia mit Wasser hergestellten Hydrats, $Q_2$ die Auflösungswärme von 1 Aeq. dieser Hydrate :

| T | $D_0$ | $\alpha$ | $Q_1$ | $D_0'$ | $Q_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 350° | 3·1932 | 0·0003104 | 16655 cal | 2·3261 | 14244 cal |
| 440° | 3·2014 | 0·0002402 | 18417 | 2·3631 | 14431 |
| Dunkelrothgluth | 3·2482 | 0·0001764 | 19234 | 2·6040 | 18340 |
| Hellrothgluth | 3·5699 | 0·0001634 | 20094 | | |

Demnach nimmt nach stärkerem Erhitzen die Ausdehnung ab; dagegen wächst die Dichte und zugleich die Wärmeentbindung bei der Vereinigung mit Schwefelsäure,

(1) Compt. rend. **72**, 858; im Ausz. N. Arch. ph. nat. **41**, 432. — (2) Compt. rend. **73**, 111, 191, 270; Instit. 1871, 18, 25; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] **16**, 225; Chem. Centr. 1871, 530.

so sehr auch dies letztere Ergebnifs der gewöhnlichen Annahme widerspricht, wonach der Wärmeinhalt eines Körpers mit wachsender Dichte abnimmt.

Auch für zwei verschiedene Formen des *Cadmiumoxyds* hat Ditte (1) die Wärmeentwickelung beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure (382·5 g Säurehydrat in 1 l) bestimmt mittels des Quecksilbercalorimeters : Wärmeinhalt des krystallisirten und des amorphen Cadmiumoxyds.

| | für 1 g | für 1 Aeq. |
|---|---|---|
| *Schwarzes krystallisirtes Oxyd* (durch Glühen des Cadmiumnitrats) | 229·6 | 14238 |
| *Oranges amorphes Oxyd* (durch Glühen des Cadmiumcarbonats oder durch Verbrennen von Cadmium) | 234·1 | 14518 |

Demnach scheint ein Körper durch Krystallisation eine kleine Wärmemenge zu verlieren, wie dies auch die Untersuchungen von Favre über Oxydation des Kohlenstoffs und des Schwefels und diejenigen von Troost und Hautefeuille über Silicium ergeben.

C. Marignac hat vorläufigen Bemerkungen (2) zur Untersuchungsmethode von Ditte vergleichende Untersuchungen (3) der Auflösungswärmen von verrschieden erhitzter *Magnesia* und von *Zinkoxyd* in mit 25 Aeq. Wasser verdünnter Schwefelsäure von 0·8537 spec. Gew. folgen lassen. Die Säure befand sich in einem cylindrischen Metallgefäfs, dessen Wärmecapacität 6 g Wasser entsprach und das in einem eisernen, von Wasser von der herschenden Temperatur umgebenen Cylinder hing. Nach eingetretener constanter Temperatur wurde eine bestimmte Menge des Oxyds eingebracht. Ein in $^1/_{50}{}^0$ getheiltes Thermometer diente als Rührer und gab die Temperaturerhöhung an, welche in allen Fällen 4 Minuten nach Einführung des Oxyds abgelesen wurde, da die Lösung der in feiner Auflösungswärme der Metalloxyde.

(1) Compt. rend. 73, 272; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] 16, 237. — (2) N. Arch. ph. nat. 41, 434. — (3) N. Arch. ph. nat. 42, 209; im Ausz. Instit. 1871, 188.

Auflösungswärme der Metalloxyde.

Zertheilung und in geringer Menge (nie über 1·2 g) angewandten Oxyde in 2 bis 3 Minuten vollendet war. Trägt man dem Umstande Rechnung, daſs sowohl Magnesiumnitrat wie Magnesiahydrat durch Erhitzen nicht vollständig von Salpetersäure beziehungsweise Wasser befreit werden konnten, so ergeben sich als Mittel aus mehreren Versuchen folgende relative Werthe :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 g | Magnesia | erhitzt | auf | 440° | 874 cal |
| „ | „ | „ | „ | Dunkelrothgluth | 875 |
| „ | „ | „ | „ | Hellrothgluth | 867 |
| „ | Zinkoxyd | „ | „ | 350° | 261 |
| „ | „ | „ | „ | Dunkelrothgluth | 266 |
| „ | „ | „ | „ | Hellrothgluth | 264 |

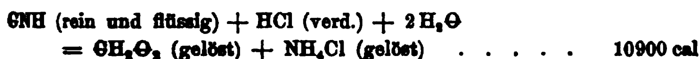
Aus den drei ersten Werthen will Marignac nicht schlieſsen, daſs die Lösungswärme der Magnesia durch stärkeres vorgängiges Erhitzen abnehme, da die Unterschiede innerhalb der wahrscheinlichen Versuchsfehler fallen; aber sie beweisen Ihm, daſs wenigstens keine Zunahme stattfindet. Auch die drei Werthe für Zinkoxyd zeigen keine merkliche Aenderung der Auflösungswärme, indem die etwas geringere erste Zahl einem bei 350° noch verbleibenden Wassergehalt von 0·5 Proc. zugeschrieben werden darf. — Als den nach Seinen, nur relative Werthe erstrebenden Versuchen wahrscheinlichsten absoluten Werth für die Auflösungswärme von 1 g Oxyd in verdünnter Schwefelsäure gibt Marignac für Magnesia 905 cal, für Zinkoxyd 275 cal an. — Sonach glaubt Marignac aus Seinen Beobachtungen folgern zu dürfen, daſs die Untersuchungen von Ditte eine Fehlerquelle einschlieſsen, welche wohl in dem angewandten calorimetrischen Verfahren zu suchen sei.

Thermochemische Untersuchungen von Cyanverbindungen.

Berthelot (1) hat die Wärmeentwickelung bei der Bildung der hauptsächlichsten Cyanverbindungen untersucht, wie immer in Calorimetern (2) von Platin mit 500 bis 1000 g Wasser.

(1) Compt. rend. **73**, 448 bis 459; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] **16**, 220; Zeitschr. Chem. 1871, 393. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 126 und diesen Jahresbericht S. 82.

1. *Cyanwasserstoffsäure.* Ein bekanntes Gewicht derselben wurde durch sehr concentrirte Salzsäure zersetzt, nach Vollendung der Umwandlung die Mischung mit viel Wasser verdünnt und abermals die Wärmeentwickelung gemessen, wonach: Thermochemische Untersuchungen von Cyanverbindungen.


CNH (rein und flüssig) + HCl (verd.) + $2H_2O$
= $CH_2O_2$ (gelöst) + $NH_4Cl$ (gelöst) . . . . . 10900 cal

und


C + H + N = CNH (flüssig und rein) . . . . . . . — 37700

Dieselbe Säure kann beim Lösen in Wasser je nach dem Verhältniſs Wärme binden oder entbinden. Mit viel Wasser entwickeln sich 400 cal. Die Verdampfungswärme wurde für CNH zu 5700 cal gefunden. Wonach


Bildung der gelösten Säure aus den Elementen . . . . — 37300 cal

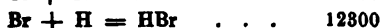

„ „ gasförmigen Säure aus den Elementen . . . — 43400


Verbrennungswärme der flüssigen Cyanwasserstoffsäure . + 166000


„ „ gasförmigen „ . . + 172000.

Die Blausäure ist wie die anderen von den Elementen ausgehend unter Wärmebindung gebildeten Körper, z. B. Acetylen, sehr geneigt zu Condensationen und polymeren Umwandlungen. — Berthelot stellt folgende Wärmewirkungen bei der Bildung der Wasserstoffsäuren zusammen:


Cl + H = HCl . . . . 23900 cal


Br + H = HBr . . . 12300


J + H = HJ . . . . 800


CN + H = HCN . . . — 2400.

Die drei ersten Reactionen finden mit wachsender Schwierigkeit statt, die letzte überhaupt nicht. Dagegen bildet sich die Blausäure direct unter dem Einfluſs des elektrischen Funkens aus Acetylen und Stickstoff


$C_2H_2 + N_2 = 2\,CNH$ . . . — 42000 cal.

Die Bildung der Blausäure aus ameisensaurem Ammoniak wirft einiges Licht auf die Theorie der Amide. Die Reaction $CH_2O_2$, $NH_3 = HCN + 2H_2O$ würde, wenn

Thermochemische Untersuchungen von Cyanverbindungen.

sie bei gewöhnlicher Temperatur mit dem festen Körper stattfinden könnte, unter Bildung von Wasser und flüssiger Blausäure 13400 cal absorbiren; das geschmolzene Salz, welches beide Körper als Gase abgibt, wird nahezu 36000 cal absorbiren. Umgekehrt findet bei der Anlagerung von Wasser an das Formamid oder die Blausäure eine Wärmeentbindung statt, im ersteren Fall von wahrscheinlich über 1400, im letzteren von 10800 cal.'

2. *Cyankalium.* Durch Versuche fand Berthelot:

| | | |
|---|---|---|
| CyH beim Lösen in 40 Gewichtstheilen Wasser | . . . . | + 400 cal |
| CyH (verdünnt) + KΘH (verdünnt) | . . . . . . . . . | + 2960 |
| CyK (rein) beim Lösen in viel (100 bis 140 Th.) Wasser | | — 2960, |
| wonach Θ + N + K = ΘNK | . . . . . . . . . . | + 12200. |
| Ferner entwickelt Cy + K = KCy | . . . . . . . | 53000. |

Die bei der Vereinigung von Blausäure mit Kali frei werdende Wärme ist geringer als bei den meisten unorganischen und organischen Säuren, daher die Blausäure aus Cyankaliumlösungen selbst durch Kohlensäure freigemacht wird. — Bei der Umwandlung des Cyankaliums in wässeriger Lösung zu ameisens. Kalium und Ammoniak werden 8500 cal entwickelt. Während so die Umwandlung langsam vor sich geht, wird das geschmolzene Salz sehr leicht durch Wasserdampf zersetzt, denn dabei entwickeln sich 19000 cal.

3. *Cyanammonium.* Berthelot fand die Wärmeentbindung bei der Vereinigung von gelöster Blausäure mit gelöstem Ammoniak zu ungefähr 1300 cal. Die Auflösung des frisch bereiteten Salzes CNH, $NH_3$ in 180 Thl. Wasser absorbirt 4400 cal. Daher werden bei der Vereinigung von Cyanwasserstoffgas mit Ammoniakgas zu festem Cyanammonium 20500 cal entbunden. Von den Elementen ausgehend würde man haben



$\Theta + N_2 + 2H_2 = \Theta NH, NH_3$ (fest) . . . . + 5500 cal.

4. *Cyanquecksilber.* Die Reaction $\Theta_2 + N_2 + Hg = \Theta_2N_2Hg$ würde —82000 cal liefern und die Wärmewirkung $Cy_2 + Hg = Cy_2Hg$ ungefähr null sein, weshalb sie nicht

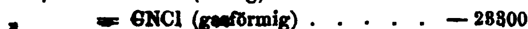
stattfindet. Die einfache Substitution des Cyans durch Chlor unter Bildung von Quecksilberchlorid würde 50000 cal entwickeln. Die wirkliche Reaction $Cy_2Hg + 2Cl_2 = Cl_2Hg + 2CyCl$ . . . 86000 cal, das Chlorcyan als gasförmig angenommen. Thermochemische Untersuchungen von Cyanverbindungen.

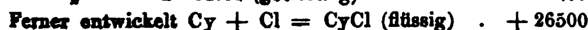
5. *Kaliumcyanat.* Die Zersetzung dieses Salzes durch Salzsäure bei Gegenwart von so viel Wasser, dafs die Kohlensäure gelöst bleibt, entwickelte 28800 cal. Die Lösung von CNKO in 300 Thl. Wasser absorbirt 5200 cal. Daraus ergeben sich für die Bildung des Salzes von den Elementen aus 108400 cal und für die Vereinigung von CyK mit O 108400 — 12·200 = 96200 cal. Die allmälige Zersetzung einer Kaliumcyanatlösung in Kalium- und Ammoniumcarbonat giebt 23300 cal. Die Zersetzung des geschmolzenen Salzes mit Wasserdampf in Kaliumcarbonat, Kohlensäure und Ammoniakgas gibt ungefähr 13000 cal. Man ersieht daraus, mit welcher Sorgfalt man bei der Darstellung von Cyankalium den Sauerstoff und Wasserdampf fern halten mufs, da


$2CNK + O_2 + 3H_2O = K_2CO_3 + CO_2 + 2NH_3$ nahezu 220000 cal.

6. *Chlorcyan.* Das durch Zersetzung dieses Körpers durch verd. Kalilauge entstandene Gemenge von Cyanat und Carbonat wurde durch Salzsäure in Kohlensäure und Salmiak umgewandelt. Die ganze Reaction entwickelte 61700 cal. Die Verdampfungswärme von CyCl betrug 8800 cal. Sonach hat man

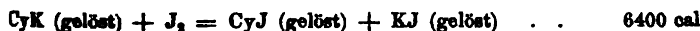

C + N + Cl = CNCl (flüssig) . . . . . . . — 14500 cal


„ = CNCl (gasförmig) . . . . . . — 23300

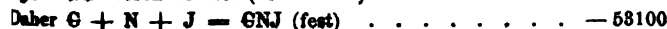

Ferner entwickelt Cy + Cl = CyCl (flüssig) . + 26500

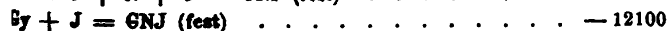

„ = CyCl (gasförmig) + 17700.

7. *Jodcyan.* Berthelot fand


CyK (gelöst) + $J_2$ = CyJ (gelöst) + KJ (gelöst) . . 6400 cal


CyJ beim Lösen in viel (75 Theilen) Wasser . . . . — 2800


Daher C + N + J = CNJ (fest) . . . . . . . . . . — 53100


Cy + J = CNJ (fest) . . . . . . . . . . . . . . . — 12100


Wenn alle Körper gasförmig sind . . . . ungefähr — 16400.

Thermochemische Untersuchungen von Cyanverbindungen

8. *Bromcyan.* Es wurde beobachtet :

| | | |
|---|---|---|
| CyK (gelöst) + $Br_2$ = CyBr + KBr . . . | 35400 | (zweifelhaft) |
| Daher Ꞓ + N + Br = ꞒNBr (gelöst) . . . | — 40000 | |
| „ = „ (fest) . . . . | — 37000 | |
| Cy + Br = CyBr (fest) . . . . . . . . . | + 4000 | |
| Wenn alle Körper gasförmig sind . ungefähr | — 1000. | |

Die Vereinigung des Cyans mit Chlor liefert also viel Wärme, mit Brom wenig oder keine je nach dem Zustande des Bromids, mit Jod hat man immer Absorption. Daher findet die Bildung des Jodids und selbst des Bromids nicht direct statt, sondern erst bei Anwendung von Kaliumcyanid durch das Eintreten der aus der Bildung von Brom- und von Jodkalium entspringenden supplementären Energie.

Schliefslich stellt Berthelot einige Seiner Ergebnisse mit früheren von Ihm und Louguinine (1) erhaltenen zusammen :

| | ꞒNH | $Ꞓ_2H_4Ɵ_2$ |
|---|---|---|
| Einfache Substitution : H durch Cl . . . . | + 23000 | + 6000 cal |
| „ „ H „ Br . . . . | 0 | — 2000 |
| „ „ H „ J . . . . | — 15000 | — 14000 |
| Einwirkung von $Cl_2$ unter Bildung von HCl + RCl | + 47000 | + 30000 |
| „ „ $Br_2$ „ „ „ HBr + RBr | + 8000 | + 6000 |
| „ „ $J_2$ „ „ „ HJ + RJ | — 11000 | — 18000. |

Hiernach erklärt sich der Gegensatz zwischen den Jodverbindungen und den Chlorverbindungen sowohl hinsichtlich ihrer Bildungsweise wie auch ihrer Umsetzungen durch thermochemische Betrachtungen.

Wärmeentwickelung bei der Bildung organischer, von der Salpetersäure sich ableitender Verbindungen.

Berthelot (2) hat die Wärmeentwickelung bei der Bildung organischer, von der Salpetersäure sich ableitender Verbindungen untersucht :

(1) Jahresber. f. 1869, 125 (1). — (2) Compt. rend. **73**, 260 ; Bull. soc. chim. **16**, 228 ; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 345.

| | | |
|---|---|---|
| *Salpetersäureäther* * | : $C_2H_6O + NO_3H = C_2H_4(NO_3H) + H_2O$ | 5800 cal |
| *Nitroglycerin* | : $C_3H_8O_3 + 3\,NO_3H = C_3H_2(NO_3H)_3 + 3\,H_2O$ | 13000 |
| *Nitromannit* | : $C_6H_{14}O_6 + 6\,NO_3H = C_5H_2(NO_3H)_6 + 6\,H_2O$ | 21200 |
| *Schiefsbaumwolle* | : $C_{12}H_{20}O_{10} + 5\,NO_3H = C_{12}H_{10}O_5(NO_3H)_5 + 5\,H_2O$ | 55000 |
| *Nitrostärke* * | : $C_6H_{10}O_5 + NO_3H = C_6H_8O_4(NO_3H) + H_2O$ | 12000 |
| *Nitrobenzol* * | : $C_6H_6 + NO_3H = C_6H_5NO_2 + H_2O$ | 36200 |
| *Dinitrobenzol* | : $C_6H_5NO_2 + NO_3H = C_6H_4(NO_2)_2 + H_2O$ | 36060 |
| *Chlornitrobenzol* | : $C_6H_5Cl + NO_3H = C_6H_4ClNO_2 + H_2O$ | 36000 |
| *Nitrobenzoësäure* | | 36000. |

* Für die Darstellung der besternten Körper wurde Salpetersäure vom spec. Gewicht 1·50 angewandt, sonst Salpeterschwefelsäure.

Die explosive Kraft ist um so gröfser, je mehr Gas und je mehr Wärme die (innere) Verbrennung liefert. Die Wärmeentbindung bei der Verbrennung wird aber unter sonst gleichen Verhältnissen um so beträchtlicher sein, je weniger Wärme sich bei der vorgängigen Vereinigung der Salpetersäure mit dem organischen Körper entbunden hat, d. h. je weniger die Energie der verbrennenden Säure und des verbrennlichen Bestandtheils sich bei dem Vorgang der Verbindung verringert hat. Die leicht und unter furchtbaren Wirkungen vor sich gehende Zersetzung des Nitroglycerins erklärt sich aus dem Umstand, dafs nach obigen Zahlen die Salpetersäure und das Glycerin bei der Vereinigung fast alle ihre Energie bewahrt haben.

Wärmeerscheinungen bei Einführung von Untersalpetersäure und von Salpetersäure in organische Verbindungen.

L. Troost und P. Hautefeuille (1) haben die Wärmeerscheinungen bei der Umwandlung der *Untersalpetersäure* in *Salpetersäure* und bei der Einführung dieser beiden Körper in organische Verbindungen bestimmt. Dieselben fanden durch directe Versuche für die Wärmeentbindung bei der Vereinigung von 1 Aeq. flüssiger Untersalpetersäure mit Sauerstoffgas, zu mit dem 100-fachen Gewicht Wasser verdünnter Salpetersäure, 23500 cal. Die Reduction der Salpetersäure durch Wasserstoff unter Bildung von Untersalpetersäure und Wasser liefert demnach

(1) Compt. rend. **73**, 378; Bull. soc. chim. [2] **16**, 218; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 344.

Wärmeerscheinungen bei Einführung von Untersalpetersäure und von Salpetersäure in organische Verbindungen.

34460 — 23500 = 10960 cal für 1 Aeq. Es liefert die Reduction der Säure im Maximum der Concentration 17500 cal, von den Dichten 1·48, 1·46, 1·43 = 17100, 16900, 15300 cal. Die durch Salpetersäure erzeugten Wärmewirkungen hängen demnach sehr von ihrer Concentration ab. — Folgende Tabelle enthält die hauptsächlichsten Ergebnisse der angestellten Substitutionsversuche :

| Substitutionsproducte | Wärmeentwickelung durch 1 Aeq. des organ. Körpers | Wärmeentwickelung durch Reduction der angewandten Salpetersäure | Durch die Verbindung verlorene Wärme |
|---|---|---|---|
| Nitrobenzin | 38400 | 16900 | 21500 |
| Dinitrobenzin | 76800 | 34400 | 42400 |
| Nitrotoluol | 38000 | 16900 | 21100 |
| Dinitrotoluol | 76000 | 34400 | 41600 |
| Nitronaphtalin | 36500 | 15200 | 21300 |
| Dinitronaphtalin | 73000 | 32300 | 40100. |

Die Erzeugung der Aether der Salpetersäure ist von einer geringeren Wärmeentwicklung begleitet :

| Salpetersäureäther | Wärmeentwickelung durch 1 Aeq. des Körpers | Wärmeentwickelung durch 1 Aeq. gebundener Salpetersäure |
|---|---|---|
| Nitroglycerin | 19000 | 6330 |
| Schiefsbaumwolle | 52000 | 10400 |
| Nitromannit | 24500 | 4080. |

Hiernach ist der allgemeine, schon von Berthelot gezogene, Schlufs richtig, dafs für dieselbe Menge gebundenen Stickstoffs die verfügbare mechanische Arbeit in den Salpetersäureäthern gröfser ist als in den Nitrosubstitutionsproducten.

Wärmeerscheinungen bei der Verbindung von Alkoholen mit Basen.

Berthelot (1) hat die Wärmeerscheinungen bei den verschiedenen Verbindungen der Alkohole mit Basen untersucht. Derselbe wandte *Platincalorimeter* an, welche 600 cbcm, 1 l und bis zu 2·25 l Flüssigkeit fafsten, wodurch eine Menge von Irrthümern und Correctionen ausgeschlossen werden.

(1) Compt. rend. 73, 663 bis 681.

Das Calorimeter befindet sich in einem System concentrischer Hüllen, von welchen die einen silberplattirt, die anderen von Weifsblech waren. Die sehr weite äufserste wurde mehrere Tage zuvor mit Wasser gefüllt und mit Filz umkleidet zur Sicherung der Unveränderlichkeit der Temperatur des äufseren Systems während der Dauer eines jeden Versuchs. Die Thermometer gestatteten $^{1}/_{200}{}^{0}$ zu messen und wurden häufig bezüglich des Nullpunkts und des absoluten Werths eines Grades geprüft. Die in grofsen Mengen mehrere Tage vorher bereiteten und neben einander gestellten Flüssigkeiten enthielten in Grammen $^{1}/_{2}$ Aeq. im Liter (Aeq. + Aq), manchmal $^{1}/_{4}$ Aeq. (Aeq. + Aq'). Als Wärmeeinheit gilt die zur Erhöhung der Temperatur von 1 kg Wasser von 0° auf 1° nöthige Wärmemenge (1).

Wärmeerscheinungen bei der Verbindung von Alkoholen mit Basen.

1. *Gewöhnlicher Alkohol*, $C_2H_6O$. Eine wässerige Lösung von 32 g Alkohol im Liter und eine wässerige Lösung von 17 g Kali im Liter (ungefähr $4\,C_2H_6O : K_2O$) gaben beim Mischen eine zu vernachlässigende Temperaturänderung von 0·005°, wonach durch $160\,H_2O$ auf $C_2H_6O$ nach der Mischung die Vereinigung des Alkohols mit Kali vollständig gehindert ist.

2. *Glycerin*, $C_3H_8O_3$.

$(C_3H_8O_3 + Aq) + \left(\frac{Na_2O}{2} + Aq\right)$ . . . . . . . . . 0·372 cal

Beim Verdünnen dieser Mischung mit dem fünffachen Wasservolum . . . . . . . . . . . . . . — 0·363,

wonach beim Verdünnen von $200\,H_2O$ auf $1200\,H_2O$ die wenigstens theilweise Verbindung des Glycerins mit Natron nahezu vollständig zerstört wird.

$(C_3H_8O_3 + Aq') + \left(\frac{Na_2O}{2} + Aq\right)$ . . . . . . . . . 0·529 cal.

Bei Zusatz eines zweiten Aequivalents Glycerinlösung . . . 0·185.

(1) Die hier zu Grunde liegende *Wärmeeinheit* ist also 1000 mal so grofs als die gewöhnliche; vgl. diesen Jahresbericht S. 37, (2).

Wärmeerscheinungen bei der Verbindung von Alkoholen mit Basen.

Weiterer Glycerinzusatz entbindet eine geringere Wärmemenge.

$(C_3H_8O_3 + Aq') + 2\left(\frac{Na_2O}{2} + Aq\right)$ . . . . . . . . . . 0·593 cal,

wonach ein Ueberschufs von Natron ebenfalls die Wärmeentbindung vergröfsert.

3. *Mannit,* $C_6H_{14}O_6$.

| | |
|---|---|
| $(C_6H_{14}O_6 + Aq) + \left(\frac{Na_2O}{2} + Aq\right)$ . . . . . | 1·107 cal |
| $(C_6H_{14}O_6 + Aq + {}^1/_2\left(\frac{Na_2O}{2} + Aq\right)$ . . . . | 0·696 |
| $+ {}^1/_2\left(\frac{Na_2O}{2} + Aq\right)$ . . . . | 0·372 |
| also für $\left(\frac{Na_2O}{2} + Aq\right)$ . . . . . . . . . . . | 1·058 |
| Weiterer Zusatz von ${}^1/_2\left(\frac{Na_2O}{2} + Aq\right)$ . . . . | 0·151 |
| | 1·209 |
| Dann Zusatz des fünffachen Wasservolums . . . . . | — 1·430, |

was eine Zerstörung der Verbindung anzeigt.

| | |
|---|---|
| $(C_6H_{14}O_6 + Aq) + \left(\frac{K_2O}{2} + Aq\right)$ . . . . . | 1·145 cal |
| Dann Zusatz des fünffachen Wasservolums . . . . . | — 0·950. |

Auch Kalk zeigte sich dem Mannit gegenüber thermisch äquivalent mit Kali und mit Natron.

4. *Gummi.* 300 cbcm einer Lösung von ${}^1/_{10}$ Gummi in Wasser wurden gemischt mit 134 cbcm einer Lösung von

| | |
|---|---|
| 15·5 Natron in 1 l . . . . . . . . . . . . . | 0·132 cal |
| Bei Zusatz weiterer 137 cbcm Natronlösung . . . . | 0.029 |
| „ „ „ 69 „ „ . . . . | 0·006 |
| | 0·167 |
| Dann beim Verdünnen mit dem fünffachen Wasservolum . . . . . . . . . . . . . . . . . | — 0·174, |

wonach vollständige Zersetzung statthat.

Wärmeerscheinungen bei der Verbindung der Phenole mit Basen.

*Gewöhnliches Phenol,* $C_6H_6O$.

$C_6H_6O$ (94 g) beim Lösen in der hundertfachen Wassermenge . . . . . . . . . . . . . . . . — 2·075.

Diese Lösung wurde für die drei nächstfolgenden und in ungefähr 4facher Verdünnung für den vierten Versuch angewandt : Wärmeerscheinungen bei der Verbindung der Phenole mit Basen.

$$(C_6H_6O + Aq) + \left(\frac{Na_2O}{2},\ Aq\right) \ .\ .\ .\ 7{\cdot}34$$

$$2(C_6H_6O + Aq) + \left(\frac{Na_2O}{2},\ Aq\right) \ .\ .\ .\ 7{\cdot}42$$

$$(C_6H_6O + Aq) + [illegible] \left(\frac{Na_2O}{2},\ Aq\right) \ .\ .\ .\ 7{\cdot}46$$

$$(C_6H_6O + [illegible]\ Aq) + \left(\frac{Na_2O}{2},\ Aq\right) \ .\ .\ .\ 7{\cdot}39.$$

Diese als identisch zu betrachtenden Zahlen zeigen, daſs Natriumphenat aus gleichen Aequivalenten sich in Lösungen bildet ohne Erzeugung saurer oder basischer Verbindungen und daſs die Wärmeentwicklung wenig oder nicht von der Wassermenge abhängt. Das Phenol verhält sich demnach gelösten Alkalien gegenüber wie eine wahre Säure und nicht wie die gewöhnlichen Alkohole.

$$(C_6H_6O + Aq) + \left(\frac{K_2O}{2} + Aq\right) \ .\ .\ .\ 7{\cdot}51.$$

Mit Ammoniak zeigt das Phenol ganz besondere Wärmeerscheinungen, welche Berthelot der theilweisen Zersetzung des Ammoniumphenats bei Gegenwart von Wasser zuschreibt :

| | | |
|---|---|---|
| $(C_6H_6O + Aq) + 0{\cdot}4\ (NH_3 + Aq)$ | | 1·27 |
| $+\ 0{\cdot}4$ | „ | 0·53 |
| $+\ 0{\cdot}4$ | „ | 0·38 |
| $+\ 0{\cdot}4$ | „ | 0·34 |
| $+\ 0{\cdot}4$ | | 0·18 |
| $+\ 2{\cdot}0$ | | 2·7. |

$$(C_6H_6O + Aq) + \left(\frac{CaO}{2} + Aq\right) \ .\ .\ 7{\cdot}30 \text{ und } 7{\cdot}53,$$

diese Wärmeentwicklung nimmt nicht zu bei einem Ueberschuſs der Base :

| | | |
|---|---|---|
| $(C_6H_6O + Aq) + \frac{1}{3}\left(\frac{BaO}{2} + Aq\right)$ . . | | 2·50 cal |
| $+\ \frac{1}{3}$ | „ | 2·53 |
| $+\ \frac{1}{3}$ | „ | 2·45 |
| 1·0 | | 7·48. |

Wärmeerscheinungen bei der Verbindung der Phenole mit Basen.

Die vorstehende Lösung gab nach 6 Wochen bei der Zersetzung durch Salzsäure 6·35 cal; fügt man hierzu die obige Zahl 7·48, so findet man als Neutralisationswärme des gelösten Baryts durch Salzsäure 13·83 cal. Thomsen hat die Zahl 13.91 gegeben. Mithin vollzieht sich die Einwirkung des Phenols auf Alkalien sofort. — Es entwickeln also Kali, Natron, Kalk und Baryt in Lösung die gleiche Wärmemenge bei der Vereinigung mit Phenol und diese ändert sich wenig mit der Menge des vorhandenen Wassers. Hierin zeigt sich eine weitere Uebereinstimmung des Phenols mit den wahren Säuren, von welchen das erstere sich aber dadurch unterscheidet, dafs die Wärmeentbindung für es kaum die Hälfte beträgt.

*Dreifach-nitrirtes Phenol, Pikrinsäure*, $\text{Ɵ}_6H_3(N\text{Ɵ}_2)_3\text{Ɵ}$. Gelöste Pikrinsäure, 7·5 bis 9·5 g im Liter, entwickelte zu gleichen Aequivalenten mit Natron 13·8 cal, ein zweites Aequivalent Natron erzeugte keine bemerkenswerthe Wärmewirkung; mit Kali 13·7 cal, mit Ammoniak 12·7. Die beiden letzten Versuche wurden mit 4-fach-verdünnten Lösungen ausgeführt, um die Pikrate gelöst zu erhalten. Das Ammoniak entwickelte beim Zusatz in Dritteläquivalenten

| | |
|---|---|
| durch das erste Drittel . . . | 4·24 |
| „ „ zweite „ . . . | 4·20 |
| „ „ dritte „ . . . | 4·27 |
| „ „ vierte „ . . . | 0·00 |
| | 12·71, |

wodurch die Bildung sowohl von basischen wie von sauren Salzen und eben so die theilweise Zersetzung des Pikrats durch Wasser ausgeschlossen wird. Aufserdem ist zu bemerken, dafs die durch gelöste Pikrinsäure entbundenen Wärmemengen nahezu dieselben sind wie für Salzsäure und Salpetersäure, die Pikrinsäure sich also wie eine wahre Säure verhält. — Versuche mit Natron und mit Ammoniak ergaben die *Lösungswärme* der Pikrinsäure zu — 7·00 cal.

*Aldehyd.* Es wurden 7·3 g Aldehyd in 300 cbcm Wasser gelöst. Dabei entwickelte sich eine grofse Wärmemenge, nämlich $C_2H_4O + Aq$. . 3·62 cal, was Berthelot der Bildung eines dem Chloralhydrat zu vergleichenden Aldehydhydrats zuschreibt. Wärmeerscheinungen bei der Verbindung von Aldehyd mit Basen.

$$(C_2H_4O + Aq) + \left(\frac{Na_2O}{2} + Aq\right) \quad \begin{matrix} \ldots & 4{\cdot}262 \\ \ldots & 4{\cdot}390 \end{matrix}\Big\} \; 4{\cdot}326$$

Beim Verdünnen mit dem fünffachen Wasservolum — 1·51.

Die Wärmeentbindung vollzieht sich in zwei wohl unterschiedenen Zeiten; etwas mehr als die Hälfte wird sofort frei, der Rest in den folgenden 4 oder 5 Minuten. Diese Erscheinung und die Wärmeentbindung bei der Vereinigung mit Wasser zeichnen den Aldehyd aus; sonst verhält er sich also den Alkalien gegenüber theils wie die Alkohole, theils wie die Säuren.

*Salicylsäure.* Wegen der geringen Löslichkeit dieser Säure befand sich nur 1 g derselben in 1 l. Wärmeerscheinungen bei der Verbindung von Alkohol-Säuren mit Basen.

$$(C_7H_6O_3 + Aq) + \left(\frac{Na_2O}{2} + Aq\right) \quad 14{\cdot}6 \text{ cal.}$$

Der Zusatz eines weiteren Aequivalents Natron bewirkte keine bestimmbare Wärmeentwicklung wegen der aufserordentlichen Verdünnung der Flüssigkeiten.

$C_7H_6O_3$, krystallisirt, $+ \left(\frac{Na_2O}{2} + Aq\right)$ . . . . . . 5·27

Beim Zusatz eines weiteren Aequivalents Natron . . . . 2·00

Dann beim Verdünnen mit dem fünffachen Wasservolum . — 2·05,

wonach das zweibasische Salicylat durch viel Wasser zerstört wird, während das einbasische von der vorhandenen Wassermenge unabhängig ist.

*Milchsäure,* $C_3H_6O_3$. 1 Aeq. = 90 g waren in 2 l Wasser gelöst, 1/2 Aeq. Natron in 1 l wie sonst.

$(C_3H_6O_3 + Aq) + \frac{1}{2}\left(\frac{Na_2O}{2} + Aq\right)$ . . . . . . . . 6·81 cal

$+ \frac{1}{2}\left(\frac{Na_2O}{2} + Aq\right)$ . . . . . . . . 6·52

1 — 13·33

Bei einem anderen Versuch . . . . . . . . . . . . 13·44

Bei weiterem Zusatz von 1 Aeq. Natron . . . . . . . . 0·21

Dann bei der Verdünnung mit dem fünffachen Wasservolum — 0·7.

*Weinsäure*, $C_4H_6O_6$.

| | |
|---|---|
| $(C_4H_4Na_2O_6 + Aq) + \left(\frac{Na_2O}{2}\right) + Aq$ . . . . . . . | — 0·05 |
| Beim Verdünnen mit dem gleichen Wasservolum . . . . . | — 0·35, |
| wonach bei der Vereinigung des neutralen Tartrats mit Natron | + 0·3. |

Es bekunden demnach die Alkohol-Säuren ihre doppelte Function durch die Wärmeerscheinungen bei ihrer Reaction auf Basen. Der saure Charakter zeigt sich in allen Fällen durch eine bis zur Bildung des wahren neutralen Salzes der zugesetzten Base proportionale und von der vorhandenen Wassermenge unabhängige Wärmeentbindung. Dagegen tritt der alkoholische Charakter hervor besonders durch die Einwirkung der Basen in sehr concentrirten Flüssigkeiten, und durch die rasche Abnahme der Wärmewirkungen mit der Verdünnung durch Wasser.

Thermochemische Untersuchungen über die Ammoniaksalze.

Berthelot (1) hat thermochemische Untersuchungen über die Ammoniaksalze ausgeführt. Er bespricht zunächst die Bildung der Salze mit starken Säuren, mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure. Dann behandelt Er die Bildung der Salze mit schwachen Säuren, mit Kohlensäure, Borsäure, Cyanwasserstoffsäure, Phenylsäure, Schwefelwasserstoffsäure, welche viel mehr Interesse bieten. Schliefslich untersucht Er die wechselseitigen Einwirkungen zwischen diesen verschiedenen Salzen und den entsprechenden Alkalisalzen.

1. Theil : Durch starke Säuren gebildete Ammoniaksalze.

Die nachstehenden Werthe beziehen sich auf Flüssigkeiten mit $^1/_2$ Aeq. im Liter, so dafs ihre Mischung zu gleichen Volumen eine Flüssigkeit mit $^1/_4$ Aeq. neutralem Salz im Liter ($1 : 210\,H_2O$) erzeugte :

(1) Compt. rend. **73**, 745, 864, 951, 1003, 1050.

Thermochemische Untersuchungen über die Ammoniaksalze

| | | |
|---|---|---|
| $HCl + NH_3$ | 12·63, 12·27, im Mittel | 12·45 cal (1) |
| $N\Theta_3H + NH_3$ | 12·53, 12·62, „ „ | 12·57 |
| $\frac{S\Theta_4H_2}{2} + NH_3$ | 14·75, 14·32, „ „ | 14·53. |

Diese Werthe ändern sich nicht merklich durch Zusatz eines Ueberschusses von Wasser, oder von Säure, oder von Ammoniak. — Dieselben Werthe fanden eine erste Bestätigung durch die *reciproke Einwirkung der Säuren auf die Salze.* Der Unterschied der beiden Wärmewirkungen $K_1 - K$ ist gleich dem Unterschied der Neutralisationswärmen $N - N_1$:

| | | $K_1 - K$ | $N - N_1$ |
|---|---|---|---|
| $NH_3.HCl + \frac{S\Theta_4H_2}{2}$ . | + 0·388 | 2·044 | 2·080. |
| $NH_3 . \frac{S\Theta_4H_2}{2} + HCl$ | — 1·656 | | |

Thomsen fand 0·32 und — 1·48.

| | | $K_1 - K$ | $N - N_1$ |
|---|---|---|---|
| $NH_3.N\Theta_3H + \frac{S\Theta_4H_2}{2}$ . | + 0·303 | 2.060 | 1·96. |
| $NH_3 . \frac{S\Theta_4H}{2} + N\Theta_3H$ . | — 1·757 | | |

Eine neue Bestätigung fand Berthelot in der *reciproken Einwirkung der Basen auf die Salze.* Der Unterschied der beiden Wärmewirkungen $K_1 - K$ ist gleich dem Unterschied der Neutralisationswärmen $N - N_1$:

| | | $K_1 - K$ | $N - N_1$ |
|---|---|---|---|
| $\frac{S\Theta_4Am_2}{2} + \frac{K_2\Theta}{2}$ . | + 1·34 | + 1·48 | 1·18 |
| $\frac{S\Theta_4K_2}{2} + NH_3$ . . . . | — 0·14 | | |
| $\frac{S\Theta_4Am_2}{2} + \frac{Na_2\Theta}{2}$ . | + 1·25 | + 1·38 | 1·34 |
| $\frac{S\Theta_4Na_2}{2} + NH_3$ . . . | — 0·13 | | |
| $AmCl + \frac{K_2\Theta}{2}$ . . . . . | + 1·34 | + 1·37 | 1·14 |
| $KCl + NH_3$ . . . . . . | — 0·03 | | |
| $AmCl + \frac{Na_2\Theta}{2}$ . . . . . | + 1·33 | + 1·37 | 1·24. |
| $NaCl + NH_3$ . . . . . . | — 0·04 | | |

(1) Die hier zu Grunde liegende Wärmeeinheit ist 1000mal so groß als die gewöhnliche; vgl. diesen Jahresbericht S. 37, (2).

Thermochemische Untersuchungen über die Ammoniaksalze.

Diese Berechnungen von $N - N_1$ beruhen auf der Kenntnifs der Wärmeentbindungen bei der Einwirkung anderer Basen auf dieselben Säuren :

| | Berthelot | Thomsen |
|---|---|---|
| $\frac{S\Theta_4H_2}{2} + \frac{K_2\Theta}{2}$ . . . . . . | 15·71 | 15·645 |
| $HCl + \frac{K_2\Theta}{2}$ . . . . . . . | 13·59 | 13·75 |
| $N\Theta_3H + \frac{K_2\Theta}{2}$ . . . . . . . | 13·83 | 13·77 |
| $\frac{S\Theta_4H_2}{2} + \frac{Na_2\Theta}{2}$ . . . . . . | 15·87 | 15·69 |
| $HCl + \frac{Na_2\Theta}{2}$ . . . . . . . | 13·69 | 13·74 |
| $N\Theta_3H + \frac{Na_2\Theta}{2}$ . . . . . . . | 13·72 | 13·68 |
| $\frac{S\Theta_4H_2}{2} + \frac{Ca\Theta}{2}$ *) . . . . | 16·02 | 15·57 |
| $HCl + \frac{Ca\Theta}{2}$ (gelöst) . . . | 13·85 | 13·95 |
| $\frac{S\Theta_4H_2}{2} + \frac{Ba\Theta}{2}$ . . . . . . | 18·40 | 18·45. |

*) Damit der Kalk wie das Kalksulfat in Lösung waren, wurden viel verdünntere Flüssigkeiten angewandt.

Eine andere Bestätigung suchte Berthelot in der *reciproken Einwirkung der Salze.* Der Unterschied der beiden Wärmewirkungen $K - K_1$ ist gleich dem Ueberschufs, welchen man erhält, indem man den Unterschied der Neutralisationswärmen der beiden Säuren in Bezug auf die eine Base von demselben Unterschied in Bezug auf die andere Base abzieht :

$$K_1 - K = (N - N_1) - (N' - N'_1).$$

| | | $K_1 - K$ | $(N - N_1) - (N' - N'_1)$ |
|---|---|---|---|
| $\frac{S\Theta_4Am_2}{2} + N\Theta_3K$ . . | $-$ 0·101 | $-$ 0·146 | 1·18-1·26 = $-$ 0·08 |
| $\frac{S\Theta_4K_2}{2} + N\Theta_3Am$ . | $+$ 0·045 | | |
| $\frac{S\Theta_4Am_2}{2} + KCl$ . . . | 0·000 | $+$ 0·024 | 1·18-1·14 = $+$ 0·04 |
| $\frac{S\Theta_4K_2}{2} + AmCl$ . . | $-$ 0·024 | | |
| $KCl + N\Theta_3Am$ . . . . | $+$ 0·111 | $+$ 0·222 | 1·26-1·14 = $+$ 0·12. |
| $AmCl + N\Theta_3K$ . . . | $-$ 0·111 | | |

Die Natronsalze haben ähnliche Ergebnisse geliefert. Thermochemische Untersuchungen über die Ammoniaksalze.

2. Theil: Durch schwache Säuren gebildete Ammoniaksalze.

*Borsäure* (1).

| | |
|---|---|
| $BoO_3$ (1 Aeq. kryst. Säure, d. h. 70 g wasserfreie, in 4 l Flüssigkeit) + $NH_3$ (1 Aeq. in 2 l) . . . | 8·93 cal |
| + $NH_3$ (zweites Aequivalent) . . | 2·62 |
| + $NH_3$ (drittes Aequivalent) . . | 1·05 |
| | 12·62. |
| $BoO_3$ (obige Flüssigkeit) + $NH_3$ (1 Aeq. in 4 l) . . | 8·44 |
| $BoO_3.\frac{Am_2O}{2}$ (1 Aeq. in 4 l) + 1 Vol. Wasser . . | — 1·00 |
| " + 5 Vol. Wasser . . | — 2·17 |
| $BoO_3$ (1 Aeq. in 4 l) + $\frac{Na_2O}{2}$ (1 Aeq. in 2 l) . . | 11·56 } 19·82 |
| + $\frac{Na_2O}{2}$ (zweites Aequivalent) | 8·26 } |
| + $\frac{Na_2O}{2}$ (drittes Aequivalent) | — 0·17 |
| $BoO_3$ (obige Flüssigkeit) + $\frac{Na_2O}{2}$ (1 Aeq. in 4 l) | 11·18 |
| $BoO_3.\frac{Na_2O}{2}$ (1 Aeq. in 4 l) + 1 Vol. Wasser . . | — 0·56 |
| " + 5 Vol. Wasser . . | — 0·78 |
| Dinatronborat (obige Flüssigkeit) + 5 Vol. Wasser . | — 1·45 |
| Trinatronborat " " + 5 Vol. Wasser . | — 1·66. |

Es zeigt sich also eine fortschreitende Zersetzung des Ammoniumborats durch Wasser, welche tiefer und rascher geht als diejenige des Natriumborats.

*Kohlensäure* (2).

$$\left(\frac{CO_2}{2} + Aq\right) + (NH_3 + Aq) \quad . \; . \quad 5·35.$$

Dieser Werth bezieht sich auf eine Lösung von 1·250 g Kohlensäure im Liter oder auf 1 Aeq. gebildetes Salz in 20 l.

Ferner gab die Lösung des Ammoniumdicarbonats in 50 Thl. Wasser — 6·28 cal für 1 Aeq. Eine Lösung von 79·0 g in 2 l gab bei der Verdünnung mit dem 9-fachen Wasservolum — 0·60 cal für 1 Aeq. Die Zersetzung dieses Salzes (1 Aeq. in 20 l) durch Salzsäure liefert 3·32 cal.

(1) Compt. rend. **72**, 864. — (2) Compt. rend. **72**, 866.

Thermochemische Untersuchungen über die Ammoniaksalze.

Da die gelöste Kohlensäure keine zu veranschlagende Wirkung auf eine Salmiaklösung ausübt, so hat man

$(\mathrm{C}\Theta_2 + \mathrm{Aq}) + (\mathrm{NH_3} + \mathrm{Aq})$ 12·45 — 3·32 = 9·13, für 20 l Flüssigkeit.
oder 9·13 + 0·60 = 9·73, „ 2 l „

*Indirecte Bestimmungen:*

$$\left(\frac{\mathrm{C}\Theta_2}{2} + \mathrm{Aq}\right) + \left(\frac{\mathrm{K_2}\Theta}{2} + \mathrm{Aq}\right) \quad 10{\cdot}10 \text{ cal}$$

$$\left(\frac{\mathrm{C}\Theta_2}{2} + \mathrm{Aq}\right) + \left(\frac{\mathrm{Na_2}\Theta}{2} + \mathrm{Aq}\right) \quad 10{\cdot}20.$$

Für die Bildung der Dicarbonate des Natriums und des Kaliums nimmt Berthelot die Werthe 11·10 und 11·00; eine gröſsere Verdünnung änderte kaum diese Wärmeentwicklung.

1) *Neutrales Carbonat* $\frac{\mathrm{C}\Theta_3\mathrm{Am}_2}{2}$:

| | | | | $K_1 - K$ | N berechn. |
|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{\mathrm{C}\Theta_3\mathrm{Am}_2}{2}$ (1 Aeq. in 4 l) | + $\mathrm{N}\Theta_3\mathrm{K}$ (1 Aeq. in 4 l) | | — 0·12 | + 3·10 | 5·73 |
| $\frac{\mathrm{C}\Theta_3\mathrm{K}_2}{2}$ „ | + $\mathrm{N}\Theta_3\mathrm{Am}$ | „ | — 3·22 | | |
| $\frac{\mathrm{C}\Theta_3\mathrm{Am}_2}{2}$ „ | + NaCl | „ | — 0·02 | + 3·04 | 6·00 |
| $\frac{\mathrm{C}\Theta_3\mathrm{Na}_2}{2}$ „ | + AmCl | „ | — 3·06 | | |
| $\frac{\mathrm{C}\Theta_3\mathrm{Am}_2}{2}$ „ | + $\frac{\mathrm{S}\Theta_4\mathrm{K}_2}{2}$ | „ | — 0·10 | + 3·08 | 5·83. |
| $\frac{\mathrm{C}\Theta_3\mathrm{K}_2}{2}$ „ | + $\frac{\mathrm{S}\Theta_4\mathrm{Am}_2}{2}$ | „ | — 3·18 | | |

Diese Werthe stimmen hinreichend mit dem obigen 6·17 für Flüssigkeiten von der halben Verdünnung. Sie wurden gegen 22° erhalten. N scheint ein wenig zu wachsen mit sinkender Temperatur; wirklich fand Berthelot 6·7 durch die Combination von

$$\frac{\mathrm{C}\Theta_3\mathrm{Am}_2}{2} + \frac{\mathrm{K_2}\Theta}{2} = 3{\cdot}4 \text{ und } \frac{\mathrm{C}\Theta_3\mathrm{K}_2}{2} + \mathrm{NH_3} = 0{\cdot}0.$$

2) *Ammoniumdicarbonat* $\mathrm{C_2}\Theta_3\mathrm{AmH}$:

| | | | | $K_1 - K$ | N ber. |
|---|---|---|---|---|---|
| $\mathrm{C}\Theta_3\mathrm{AmH}$ (1 Aeq. in 4 l) | + $\mathrm{N}\Theta_3\mathrm{K}$ (1 Aeq. in 4 l) | | — 0·04 | + 0·04 | 9·72 |
| $\mathrm{C}\Theta_3\mathrm{KH}$ „ | + $\mathrm{N}\Theta_3\mathrm{Am}$ | „ | — 0·08 | | |
| $\mathrm{C}\Theta_3\mathrm{AmH}$ „ | + NaCl | „ | 0·00 | + 0·26 | 9·62 |
| $\mathrm{C}\Theta_3\mathrm{NaH}$ „ | + AmCl | „ | — 0·26 | | |
| $\mathrm{C}\Theta_3\mathrm{AmH}$ „ | + $\frac{\mathrm{S}\Theta_4\mathrm{K}_2}{2}$ | „ | + 0·02 | + 0·14 | 9·70 |
| $\mathrm{C}\Theta_3\mathrm{KH}$ „ | + $\frac{\mathrm{S}\Theta_4\mathrm{Am}_2}{2}$ | „ | — 0·12 | | |
| $\mathrm{C}\Theta_3\mathrm{AmH}$ „ | + $\frac{\mathrm{K_2}\Theta}{2}$ | „ | + 4·94 | + 1·17 | 9·83. |
| $\mathrm{C}\Theta_3\mathrm{KH}$ „ | + $\mathrm{NH_3}$ | „ | + 3·77 | | |

Diese Werthe stimmen mit dem oben gefundenen 9·73. Gelöste Kohlensäure entwickelte keine merkliche Wärme bei der Einwirkung auf Lösungen von Ammoniumdicarbonat. Dagegen nimmt bei Gegenwart von Wasser die Einwirkung des Ammoniaks auf Kohlensäure mit dessen Menge zu wie bei Borsäure und Phenylsäure. Die (1) Wärmeentbindung bei der Einwirkung von 1 Aeq. Kohlensäure auf wechselnde Ammoniakmengen schwankte von 5·3 bis 7·4 cal, dabei zeigte sie mit steigender Concentration eine Zunahme.

Thermochemische Untersuchungen über die Ammoniaksalze.

Die (2) *neutralen Carbonate von Kalium und von Natrium* können unter einander oder mit anderen neutralen und beständigen Alkalisalzen gemischt werden ohne bemerkenswerthe Wärmewirkung. Die *Dicarbonate von Kalium und von Natrium* zeigen das gleiche Verhalten und es können ihre Lösungen selbst mit neutralen Carbonaten ohne bemerkenswerthe Temperaturänderung gemischt werden. Mit dem *Ammoniumdicarbonat* verhält es sich eben so. Wenig zersetzbar durch Wasser wird es nicht mehr angegriffen durch neutrale beständige Salze, wie Kaliumnitrat, Natriumsulfat, Chlornatrium (vgl. S. 92), Chlorammonium; auch auf das ihm entsprechende Kaliumsalz, auf das Kaliumdicarbonat wirkt es nicht.

Anders verhält sich das *neutrale Ammoniumcarbonat* :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $\frac{CO_3Am_2}{2}$ | (1 Aeq. in 4 l) | $+ \frac{1}{2} \frac{CO_3K_2}{2}$ | (1 Aeq. in 2 l) | . — 0·86 |
| | „ | + 1 | „ | . — 1·29 |
| | „ | + $1\frac{1}{2}$ | „ | . — 1·54 |
| | „ | + 2 | „ | . — 1·66 |
| $CO_3KH$ | „ | $+ \frac{1}{2} \frac{CO_3Am_2}{2}$ | „ | . + 0·56 |
| | „ | + 1 | „ | . + 0·80 |
| | „ | + $1\frac{1}{2}$ | „ | . + 0·98 |
| | „ | + 2 | „ | . + 1·06. |

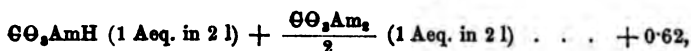
Umgekehrt wird *Ammoniumdicarbonat* durch Kalium- und Natriumcarbonat unter Wärmebindung zersetzt :

(1) Compt. rend. 78, 1003. — (2) Compt. rend. 78, 951.

Thermochemische Untersuchungen über die Ammoniaksalze.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\mathrm{CO_3KH}$ (1 Aeq. in 4 l) | $+ \frac{1}{2} \frac{\mathrm{CO_3K_2}}{2}$ | (1 Aeq. in 2 l) . . | $-0{\cdot}94$ |
| „ | $+1$ | „ . . | $-1{\cdot}70$ |
| „ | $+1\frac{1}{2}$ | „ . . | $-2{\cdot}29$ |
| „ | $+2$ | „ . . | $-2{\cdot}69$. |

Das Ammoniumdicarbonat wird sogar durch das neutrale Ammoniumcarbonat angegriffen :



$\mathrm{CO_3AmH}$ (1 Aeq. in 2 l) $+ \frac{\mathrm{CO_3Am_2}}{2}$ (1 Aeq. in 2 l) . . . $+0{\cdot}62$,

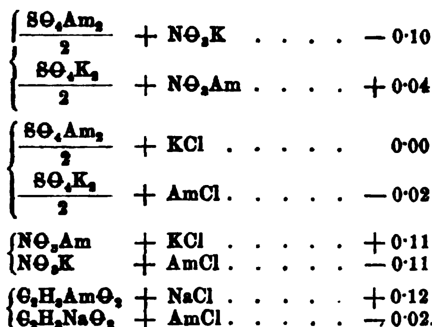
welches Ergebnifs nicht zu erklären wäre, wenn die beiden Carbonate wirklich unverändert neben einander bestünden.

Endlich wird *Kaliumcarbonat*lösung durch Ammoniak nicht angegriffen, während die Lösung von neutralem *Ammoniumcarbonat* in fortschreitender Weise durch allmäligen Zusatz von Ammoniak Wärme entbindet.

Nach den vorausgegangenen Beobachtungen findet Berthelot die schwachen Säuren charakterisirt durch eine unvollständige Verbindung, durch eine Theilung der Base eines Salzes zwischen der Säure und dem Wasser. Die seither vagen Begriffe von schwachen und von starken Säuren und Basen können nunmehr genauer bestimmt werden. Eine *starke Säure* und eine starke Base bilden durch ihre Vereinigung neutrale beständige Salze, welche durch Wasser nicht merklich zersetzt und durch einen Ueberschufs der Base nicht modificirt werden; hierher gehören die Sulfate, Chloride, Nitrate des Kaliums und des Natriums. Dagegen bildet eine *schwache Säure* mit allen starken Basen oder wenigstens mit einigen unter ihnen insbesondere mit Ammoniak neutrale Salze, welche durch Wasser theilweise zersetzt werden. Es bestehen unter Anderem in der Energie schwacher Säuren verschiedene Abstufungen, welche sich durch die Wärmeerscheinungen bei Einwirkung des Wassers auf ihre Salze und bei der fortschreitenden Einwirkung mehrerer Aequivalente Ammoniak erkennen lassen. Diese Verschiedenheiten in der Energie treten noch in schlagender Weise hervor bei den nachfolgenden doppelten Zersetzungen der Salze.

3. Theil : Reciproke Einwirkung der Ammoniaksalze und der Alkalisalze (1). Thermochemische Untersuchungen über die Ammoniaksalze.

1) *Die beiden Salze sind durch starke Säuren gebildet.* (1 Aeq. eines jeden Salzes ist vorher derart gelöst, daſs das Flüssigkeitsvolum 2 l beträgt) :



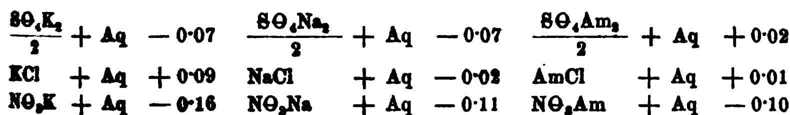
$\left\{\begin{array}{lll} \frac{S\Theta_4Am_2}{2} & + N\Theta_3K \ldots\ldots & -0{\cdot}10 \\ \frac{S\Theta_4K_2}{2} & + N\Theta_3Am \ldots\ldots & +0{\cdot}04 \end{array}\right.$

$\left\{\begin{array}{lll} \frac{S\Theta_4Am_2}{2} & + KCl \ldots\ldots & 0{\cdot}00 \\ \frac{S\Theta_4K_2}{2} & + AmCl \ldots\ldots & -0{\cdot}02 \end{array}\right.$

$\left\{\begin{array}{lll} N\Theta_3Am & + KCl \ldots\ldots & +0{\cdot}11 \\ N\Theta_3K & + AmCl \ldots\ldots & -0{\cdot}11 \end{array}\right.$

$\left\{\begin{array}{lll} \Theta_2H_3Am\Theta_2 & + NaCl \ldots\ldots & +0{\cdot}12 \\ \Theta_2H_3Na\Theta_2 & + AmCl \ldots\ldots & -0{\cdot}02. \end{array}\right.$

Zum Vergleich mögen die Wärmeerscheinungen beim Verdünnen derselben Salzlösungen mit dem gleichen Wasservolum bei der nämlichen Temperatur dienen :



| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{S\Theta_4K_2}{2}$ | + Aq | − 0·07 | $\frac{S\Theta_4Na_2}{2}$ | + Aq | − 0·07 | $\frac{S\Theta_4Am_2}{2}$ | + Aq | + 0·02 |
| KCl | + Aq | + 0·09 | NaCl | + Aq | − 0·02 | AmCl | + Aq | + 0·01 |
| $N\Theta_3K$ | + Aq | − 0·16 | $N\Theta_3Na$ | + Aq | − 0·11 | $N\Theta_3Am$ | + Aq | − 0·10 |

Demnach ist die Mischung zweier neutraler beständiger Salze stets mit einer schwachen Wärmewirkung verknüpft, welche aber nicht die Summe der Einwirkungen von Wasser auf die beiden getrennten Lösungen ist. Daher findet nach Berthelot die von Heſs (2) aufgestellte *Thermoneutralität der Salze* nicht strenge statt. Der wahre Satz bei der reciproken Einwirkung gelöster Salze sei der von Ihm (3) entwickelte :

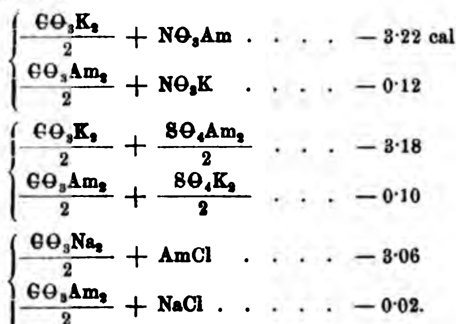
$$K_1 - K = (N - N_1) - (N' - N_1').$$

2) *Ein Salz ist durch eine starke, das andere durch eine schwache Säure gebildet :*

(1) Compt. rend. 73, 1050. — (2) Ann. chim. phys. 1842, [3] 4, 222. — (3) Vgl. diesen Jahresbericht S. 90.

Thermochemische Untersuchungen über die Ammoniaksalze.

a. *Neutrale Carbonate.*



$$\left\{\begin{array}{ll}\frac{C\Theta_3K_2}{2} + N\Theta_3Am \;\ldots\ldots & -3{\cdot}22\text{ cal}\\ \frac{C\Theta_3Am_2}{2} + N\Theta_3K \;\ldots\ldots & -0{\cdot}12\end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{ll}\frac{C\Theta_3K_2}{2} + \frac{S\Theta_4Am_2}{2} \;\ldots & -3{\cdot}18\\ \frac{C\Theta_3Am_2}{2} + \frac{S\Theta_4K_2}{2} \;\ldots & -0{\cdot}10\end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{ll}\frac{C\Theta_3Na_2}{2} + AmCl \;\ldots\ldots & -3{\cdot}06\\ \frac{C\Theta_3Am_2}{2} + NaCl \;\ldots\ldots & -0{\cdot}02.\end{array}\right.$$

Demnach werden die beständigen Ammoniaksalze bei Gegenwart von Wasser nahezu vollständig zersetzt durch die Carbonate von Kalium und von Natrium unter Bildung der noch beständigeren Nitrate, Chloride, Sulfate von Kalium und von Natrium und zugleich des am wenigsten beständigen Ammoniumcarbonats. Indem sich dieses letztere seinerseits unmittelbar bei Gegenwart von Wasser zersetzt (vgl. S. 92) erfolgt die beobachtete Wärmebindung, welche einer vollen oder einer merklichen Einwirkung entspricht.

b. Die *Dicarbonate* von Kalium, von Natrium und von Ammonium geben als in Wasser beständige Salze nur sehr schwache Wärmewirkungen bei ihrer Reaction auf neutrale stabile Alkalisalze, da durch dieselbe ebenfalls kein durch Wasser unter Wärmebindung zersetzbares Salz entsteht.

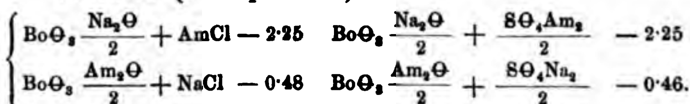
c. *Phenate.* — (1 Aeq. in 11·5 l):



$$\left\{\begin{array}{ll}C_6H_5Na\Theta + AmCl & -4{\cdot}1\\ C_6H_5Am\Theta + NaCl & +0{\cdot}1\end{array}\right. \qquad C_6H_5Na\Theta + \frac{S\Theta_4Am_2}{2} \quad -4{\cdot}3.$$

Hiernach wird das Natriumphenat bei Gegenwart beständiger Ammoniaksalze vollständig oder nahezu vollständig umgesetzt in Chlornatrium und Ammoniumphenat, welche Reaction wirklich 1·54 — 5·34 = —4·10 cal entwickelt.

d. *Borate.* (1 Aeq. in 4 l):



$$\left\{\begin{array}{llll}Bo\Theta_2\frac{Na_2\Theta}{2} + AmCl & -2{\cdot}25 & Bo\Theta_2\frac{Na_2\Theta}{2} + \frac{S\Theta_4Am_2}{2} & -2{\cdot}25\\ Bo\Theta_2\frac{Am_2\Theta}{2} + NaCl & -0{\cdot}48 & Bo\Theta_2\frac{Am_2\Theta}{2} + \frac{S\Theta_4Na_2}{2} & -0{\cdot}46.\end{array}\right.$$

Es bildet sich vorwiegend Ammoniumborat. Indessen scheinen auch Natriumborat und Ammoniumborat aufeinander einzuwirken : Thermochemische Untersuchungen über die Ammoniaksalze.

$BoΘ_3 \frac{Na_2Θ}{2} + BoΘ_3 \frac{Am_2Θ}{2}$ . . — 0·2, während beim Verdünnen mit einem gleichen Volum Wasser das Natriumborat für sich — 0·56, das Ammoniumborat — 1·00 cal giebt.

e. *Cyanide.*

$\begin{cases} CyK\ (1\ Aeq.\ in\ 2\ l) + AmCl\ (1\ Aeq.\ in\ 2\ l) & -0{\cdot}60 \\ CyAm\ \ „ \quad + KCl\ \ „ & -0{\cdot}04 \end{cases}$

$CyK + \frac{SΘ_4Am_2}{2}$ . . . . . . . . . . . . — 0·59.

Die gänzliche Umsetzung des Kaliumcyanids in Ammoniumcyanid und Kaliumchlorid (oder -Sulfat) würde geben 1·14 — (2·94 – 1·30) = — 0·50 (vgl. S. 78), wozu man wegen der Verdünnung ungefähr — 0·10 fügen mufs und dann nahezu die oben gefundene Zahl — 0·60 erhält.

Nach den Versuchen von Thomsen, welche Berthelot bestätigt fand, werden die *Sulfide* von Kalium, von Natrium und eben so von Ammonium durch Wasser vollständig zersetzt in Sulfhydrate und freie Alkalien. Aber die *Sulfhydrate* sind bei Gegenwart von Wasser beständig, wenn nicht durchaus, so doch in derselben Weise wie die Dicarbonate :



$2\,AmCl + Na_2S$ . . . + 1·26.

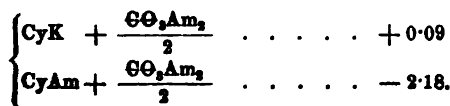
Diese Wärmemenge entspricht der Einwirkung von 1 Aeq. freiem Natron auf Chlorammonium, welche Körper bei dem Versuch ins Spiel kommen :



$2\,AmCl + NaHS + NaHΘ$.

3. *Die beiden Salze sind durch schwache Säuren gebildet.*

a. *Carbonate und Cyanide* (jede Lösung enthält 1/4 Aeq. im Liter) :

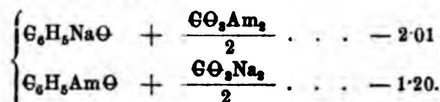


$\begin{cases} CyK + \frac{CΘ_3Am_2}{2} \ . \ . \ . \ . \ . \ . & +0{\cdot}09 \\ CyAm + \frac{CΘ_3Am_2}{2} \ . \ . \ . \ . \ . \ . & -2{\cdot}18. \end{cases}$

Thermochemische Untersuchungen über die Ammoniaksalze.

Es findet in dem zweiten Fall vollständige Umsetzung statt. Kali, Kaliumcarbonat und Cyanammonium wirken auf Cyankalium nicht ein; dagegen verursachen die Dicarbonate eine Wärmeentbindung mit den Cyaniden, weil der Ueberschufs der Säure des Dicarbonats die mit der Cyanwasserstoffsäure vereinigte Base theilt.

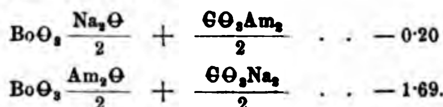
b. *Carbonate und Phenate* :



$$\begin{cases} C_6H_5Na\Theta + \frac{C\Theta_3Am_2}{2} \quad \ldots \; -2{\cdot}01 \\ C_6H_5Am\Theta + \frac{C\Theta_3Na_2}{2} \quad \ldots \; -1{\cdot}20. \end{cases}$$

In beiden Fällen Umsetzung durch Verdünnung und durch die eigentliche Reaction; das beständigste Salz, nämlich Natriumcarbonat, bildet sich vorwiegend.

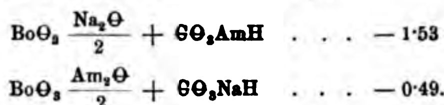
c. *Carbonate und Borate* :



$$Bo\Theta_3 \frac{Na_2\Theta}{2} + \frac{C\Theta_3Am_2}{2} \quad \ldots \; -0{\cdot}20$$

$$Bo\Theta_3 \frac{Am_2\Theta}{2} + \frac{C\Theta_3Na_2}{2} \quad \ldots \; -1{\cdot}69.$$

In dem zweiten Fall fast vollständige Umsetzung; wahrscheinlich in dem ersten zum geringen Theil, da die erste Ziffer kleiner ist als diejenige für die einfache Verdünnung des Natriumborats (— 0·56) :



$$Bo\Theta_3 \frac{Na_2\Theta}{2} + C\Theta_3AmH \quad \ldots \; -1{\cdot}53$$

$$Bo\Theta_3 \frac{Am_2\Theta}{2} + C\Theta_3NaH \quad \ldots \; -0{\cdot}49.$$

Es bildet sich fast ausschliefslich Ammoniumborat und Natriumdicarbonat, welch letzteres das beständigste, durch Wasser nicht merklich zersetzbare Salz ist. Doch scheint auch die umgekehrte Umsetzung einigermafsen vor sich zu gehen, da die Verdünnung des Ammoniumborats eine die Zahl — 0·49 übersteigende Wärmemenge (— 1·00) absorbirt. Zur Bestätigung des letzteren Schlusses dient folgende Reaction :



$$Bo\Theta_3 \frac{Na_2\Theta}{2} + C\Theta_3NaH \quad \ldots \; -0{\cdot}56.$$

Es ist diefs genau die Verdünnungswärme des Natriumborats mit reinem Wasser. Es findet also keine bemerkenswerthe Umsetzung statt.

Nach den vorstehenden Untersuchungen über die doppelten Zersetzungen gelöster Salze bildet sich die unter den Versuchsbedingungen beständigste Verbindung vorwiegend und oft ausschliefslich.

Thermochemische Untersuchung der Neutralisation der Basen.

J. Thomsen (1) hat Seinen seitherigen (2) thermochemischen Untersuchungen über das Verhalten einiger und dreifsig Säuren gegen Natron eine ähnliche Untersuchung folgen lassen über das thermische Verhalten einer fast eben so grofsen Anzahl Basen anorganischer und organischer Natur bei der Neutralisation mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure als Typen der Säuren. Gleichzeitig hat Derselbe für eine geringere Anzahl Basen das Neutralisationsverhalten auch gegen andere Säuren und ferner die einfache und doppelte Zersetzung der Salze in einigen Hauptzügen behandelt. — Die Untersuchungsmethode und der verwendete Apparat (3) sind dieselben wie für die früheren Untersuchungen. Die Wärmeeinheit entspricht der Erwärmung der Gewichtseinheit Wasser um 1° bei etwa 18°. Ueber den *Grad der Genauigkeit* Seiner Versuche ist Thomsen ganz sicher. Alle fünfzifferigen Zahlen sind wenigstens bis auf ein Proc. genau; bei den vierzifferigen Zahlen erstreckt sich die Ungenauigkeit nicht über die beiden letzten Ziffern hinaus. In vielen Fällen ist aber die Genauigkeit bedeutend gröfser, wie die Uebereinstimmung zwischen nach ganz verschiedener Methode bestimmten Zahlen zeigt. Die Concentration der Lösungen ist in der Regel so, dafs für das Molekül der Salze, die ein zweiatomiges Metall enthalten, die Wassermenge 800

(1) Pogg. Ann. **143**, 354 bis 396, 497 bis 534; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 586 bis 590, 808 bis 314; Bull. soc. chim. [2] **16**, 63. — (2) Jahresber. f. 1869, 106; f. 1870, 115. — (3) Jahresber. f. 1869, 108.

Thermochemische Untersuchung der Neutralisation der Basen.

Moleküle oder 14400 g beträgt. Ein Fehler von 0·01° in der Ablesung der Temperatur der Mischung macht demnach 144 cal und über diese Gröſse hinaus werden die Abweichungen wohl niemals kommen. Nur in speciellen Fällen kann eine fünfzifferige Zahl eine geringere Genauigkeit haben, z. B. bei den Bestimmungen der Neutralisationswärme des Strontian- und Kalkwassers, welche Lösungen nicht die gewöhnliche Concentration erreichen können. Obgleich Thomsen's Zahlen in sehr vielen Fällen stark von denen anderer Forscher abweichen, so ist Er doch ganz davon überzeugt, daſs alle Beobachtungen Anderer, die die obengenannten Grenzen überschreiten, als ungenau anzusehen sind. Es gelte dieſs nicht allein von den älteren Bestimmungen von Favre und Silbermann, sondern auch von den neuesten von Th. Andrews (1), welch Letzterer den Wasserwerth der Flüssigkeiten zu hoch schätze und nicht die Temperatur der getrennten Flüssigkeiten einzeln bestimmt hat, sondern annimmt, daſs dieselben vor dem Mischen gleiche Temperatur erreicht haben. In dieser Hinsicht möge folgende vergleichende Zusammenstellung belehren :

*Unterschied der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure* :

| | Methode | Natron | Kali | Ammoniak |
|---|---|---|---|---|
| Thomsen : | aus der Neutralisationswärme | 3890 | 3784 | 3608 cal |
| | „ „ doppelten Zersetzung | 3872 | 3832 | 3704 |
| | „ „ theilweisen „ | 3852 | 3804 | 3608 |
| | im Mittel | 3871 | 3807 | 3673 |
| Andrews : | | 3672 | 3522 | 3492 |
| Favre und Silbermann : | | 1364 | 854 | 2308. |

Die gröſste Abweichung bei Thomsen beträgt nicht einmal $^1/_3$ Proc. der Neutralisationswärme der Basen.

Die im ersten Abschnitt mitgetheilten Einzelunter-

(1) Jahresber. f. 1870, 129.

suchungen über die in Wasser löslichen Basen führen zu folgenden allgemeineren Ergebnissen : 1) Mit Ausnahme des Ammoniaks besitzen alle hierher gehörigen Basen, *Lithion, Natron, Kali* (Rubidium- und Cäsiumoxyd), *Thalliumoxyd, Baryt, Strontian* und *Kalk* annähernd dieselbe Neutralisationswärme mit derselben Säure, wenn nicht besondere Fälle eintreten, wie z. B. $BaS\Theta_4$ und TlCl; 2) die Neutralisationswärme kann je nach der Natur der Säure sehr verschiedene Werthe erhalten; 3) das *Ammoniak* zeigt durchgehends eine bedeutend kleinere Neutralisationswärme als die übrigen löslichen Basen und gehört einer anderen Gruppe an; 4) der ersten Gruppe von Basen reiht sich noch die *Magnesia* mit gleicher Neutralisationswärme an, so dafs sie sämmtliche Alkalien und alkalische Erden umfafst. Thermochemische Untersuchung der Neutralisation der Basen.

Im zweiten Abschnitt sind die Untersuchungen über die Basen der Magnesiareihe mitgetheilt, nämlich über *Magnesia, Manganoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Eisenoxydul, Cadmiumoxyd, Zinkoxyd* und *Kupferoxyd*. Verschiedene Salze dieser Basen wurden durch eine lösliche Base zersetzt. Für die Zersetzung der schwefels. Salze erschien Barythydrat am geeignetsten. Die Neutralisationswärme mit Chlorwasserstoffsäure wurde durch Zersetzung der schwefels. Salze mittels Chlorbaryum bestimmt; diejenige mit Salpetersäure durch Zersetzung der schwefels. Salze mittels Baryumnitrat; diejenige mit Essigsäure nach entsprechenden Verfahren. Es geht daraus hervor, dafs die Neutralisationserscheinungen dieser Basen sehr einfacher Natur sind : zwar geben die verschiedenen Basen bei der Neutralisation mit derselben Säure eine ungleich grofse Wärmeentwickelung; aber die Differenzen der Wärmeentwickelung bei der Neutralisation mit verschiedenen Säuren, deren Salze in Wasser löslich sind, sind für alle Glieder der Reihe dieselben. Ferner ist der Unterschied von der Neutralisationswärme mit Schwefelsäure gleich grofs für Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Unterschwefelsäure

Thermochemische Untersuchung der Neutralisation der Basen.

und Aetherschwefelsäure, für welche die Neutralisationswärme im Mittel um 3563 cal geringer ist als diejenige der Schwefelsäure mit einer Abweichung von 1 bis 2 Prom. der Neutralisationswärme; für die Chlorsäure wurde die Differenz zu 2890 cal gefunden.

Der vierte Abschnitt handelt von *Beryllerde, Thonerde, Chromoxyd* und *Eisenoxyd.* Schwefels. Beryllerde wurde theils durch Kalihydrat theils durch Chlorbaryum zersetzt; Eisenchlorid durch Natronhydrat. Die Neutralisationswärme der schwefels. Salze von Thonerde, Chromoxyd und Eisenoxyd wurde durch Zersetzung der entsprechenden Alaune mittels Kali und Baryt bestimmt. Die Neutralisationswärme der 4 Basen mit Chlorwasserstoffsäure wurde durch Zersetzung der schwefels. Salze oder Alaune mit Chlorbaryum ermittelt und für das Eisenoxyd zugleich die Neutralisationswärme mit Salpetersäure, Chlorsäure und Essigsäure durch Zersetzung des schwefels. Eisenoxyds mittels der Barytsalze der entsprechenden Säuren ausfindig gemacht. Für Beryllerde, Thonerde und Chromoxyd besteht eine geringere Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure als bei allen früher besprochenen Oxyden; für das Eisenoxyd ist aber die Neutralisationswärme mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure gleich grofs.

Im vierten Abschnitt ist die Untersuchung der Neutralisationswärme von *Bleioxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd* und *Goldoxyd* in ähnlicher Weise wie die der anderen Oxyde durchgeführt. Das Goldoxyd $Au_2\Theta_3$ verhält sich gegen Chlorwasserstoffsäure wie die übrigen Sesquioxyde $Fe_2\Theta_3$, $Cr_2\Theta_3$, $Be_2\Theta_3$, $Al_2\Theta_3$, indem die Wärmeentwickelung der Säuremenge nahe proportional, doch anfangs stärker als später, steigt bis 6 Mol. HCl reagiren.

Der fünfte Abschnitt enthält nur als eine Orientirung auf dem Gebiete der einfachen organischen Basen einige Versuche über Neutralisationswärmen von *Aethylamin, Tetramethylammoniumhydrat* und *Triäthylstibinoxyd.* Das

Thermochemische Untersuchung der Neutralisation der Basen.

Aethylamin enthielt etwas secundäres und tertiäres Amin. Es zeigt sich, dafs, während die Neutralisationswärme des Aethylamins gleich der des Ammoniaks ist, diejenige des Tetramethylammoniums gleich derjenigen der Alkalien wird. Diefs deutet darauf hin, dafs die Constitution der wässerigen Lösungen des Ammoniaks und der Ammoniakbasen von derjenigen der Ammoniumbasen und der Alkalien ganz verschieden sein mufs. Das Triäthylstibinoxyd zeigt beim Vermischen seiner Lösung mit Schwefelsäure eine kaum 10 Proc. der Neutralisationswärme der übrigen Basen betragende Wärmeentbindung.

Thomsen giebt in dem sechsten Abschnitt eine Zusammenstellung der Resultate, zunächst von 126 direct aus den Versuchen gewonnenen Werthen. Aus diesen calorimetrischen Bestimmungen in Verbindung mit einigen in früheren Arbeiten mitgetheilten liefs sich dann die Neutralisationswärme der Basen in den verschiedenen Salzen ableiten. In den folgenden Tafeln sind diese Gröfsen zusammengestellt und einige nichtbestimmte Glieder der verschiedenen Reihen in Analogie mit den bestimmten Gliedern abgeleitet und durch einen Stern unterschieden worden. Ferner sind aus früheren Mittheilungen die Neutralisationswärmen der Natronsalze hier nicht näher untersuchter Säuren herausgeholt. Die Neutralisationswärme ist in allen Fällen auf 1 Mol. Schwefelsäure oder deren Aequivalent an anderen Säuren berechnet, so dafs 1 Mol. der zweibasischen aber 2 Mol. der einbasischen Säuren auftreten, zur Erleichterung des Vergleichs der Resultate. — Um durch Abkürzung der Reactionsformeln gröfsere Uebersichtlichkeit zu erreichen, ist jede Partikel Hydroxyl $\Theta H$ durch einen horizontalen Strich über der Formel des Radicals angegeben: $K\Theta H = \overline{K}$; $Ba\Theta_2H_2 = \overline{\overline{Ba}}$; $Fe\Theta_3H_3 = \overline{\overline{\overline{Fe}}}$; $N\Theta_3H = \overline{N\Theta_2}$; $S\Theta_4H_2 = \overline{\overline{S\Theta_2}}$ u. s. w.; anstatt $K\Theta HAq$, $N\Theta_3HAq$ wird geschrieben ($\overline{K}Aq$, $\overline{N\Theta_2}Aq$) u. s. f.

## Tafel I.

| R | Schwefelsäure (R, $H_2SO_4$ Aq) | Chlorwasserstoffsäure (R, 2 HClAq) | Salpetersäure (R, 2 $HNO_3$Aq) | Essigsäure (R, 2 $C_2H_4O_2$Aq) |
|---|---|---|---|---|
| 2 $\overline{\text{Li}}$Aq | 31290 cal | 27700 cal | — | — |
| 2 $\overline{\text{Na}}$Aq | 31380 | 27490 | 27360 cal | 26370 cal |
| 2 $\overline{\text{K}}$Aq | 31290 | 27500 | 27540 | 26430 |
| 2 $\overline{\text{Tl}}$Aq | 31130 | 44840*) | — | — |
| 2 $\overline{\text{NAe}_4}$Aq | 31010 | — | — | — |
| $\overline{\overline{\text{Ba}}}$Aq | 36900*) | 27780 | 28260 | 26900 |
| $\overline{\overline{\text{Sr}}}$ Aq | 30710 | 27630 | — | — |
| $\overline{\overline{\text{Ca}}}$ Aq | 31140 | 27900 | — | — |
| $\overline{\overline{\text{Mg}}}$ | 31220 | 27690 | 27520 | — |
| 2 $NH_3$ Aq | 28150 | 24540 | 24640 | — |
| 2 $NAe_3$Aq | 28340 | 25040 | — | — |
| $\overline{\overline{\text{Mn}}}$ | 26480 | 22950 | — | — |
| $\overline{\overline{\text{Ni}}}$ | 26110 | 22580 | — | — |
| $\overline{\overline{\text{Co}}}$ | 24670 | 21140 | — | — |
| $\overline{\overline{\text{Fe}}}$ | 24920 | 21390 | — | — |
| $\overline{\overline{\text{Cd}}}$ | 23820 | 20290 | 20320 | — |
| $\overline{\overline{\text{Zn}}}$ | 23410 | 19880 | — | 18030 |
| $\overline{\overline{\text{Cu}}}$ | 18440 | 14910 | 14890 | 12820 |
| $\overline{\overline{\text{Pb}}}$ | 21060*) | 14360*) | 15340 | 13120 |
| CuO | 18800 | 15270 | 15250 | 13180 |
| HgO | — | 19420 | — | — |
| PbO | 23500*) | 16790*) | 17770 | 15460 |
| $Ag_2O$ | 14490 | 42380*) | 10880 | — |
| $\frac{1}{3}$ $\overline{\overline{\overline{\text{Al}}}}$ | 20990 | 18640 | — | — |
| $\frac{1}{3}$ $\overline{\overline{\overline{\text{Be}}}}$ | 16100 | 13640 | — | — |
| $\frac{1}{3}$ $\overline{\overline{\overline{\text{Cr}}}}$ | 16440 | 13730 | — | — |
| $\frac{2}{3}$ $\overline{\overline{\overline{\text{Au}}}}$ | — | 13680 | — | — |
| $\frac{1}{3}$ $\overline{\overline{\overline{\text{Fe}}}}$ | 11250 | 11150 | 11200 | 7990 |

*) In den mit der Marke *) bezeichneten Fällen ist das gebildete Salz unlöslich oder schwer löslich, und es addirt sich deshalb der Neutralisationswärme die ganze oder ein Theil der Präcipitationswärme.

Tafel II. (R, QAq)

| R | Q | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Unterschwefelsäure $H_2S_2\Theta_6$ | Aetherschwefelsäure $2 . H\Theta_2H_5 . S\Theta_4$ | Chlorsäure $2\,HCl\Theta_3$ | Unterphosphorige Säure $2(H . PH_2\Theta_2)$ | Schwefelwasserstoffsäure $2\,(H . SH)$ |
| $2\,\overline{Na}Aq$ | 27070 cal | 26980 cal | 27520 cal | 30320 cal | 15480 cal |
| $2\,NH_4Aq$ | — | — | — | — | 12390 |
| $\overline{\overline{Ba}}Aq$ | 27760 | 27560 | 28050 | 30920 | 15750 |
| $\overline{\overline{Mg}}$ | 27540 | — | — | — | — |
| $\overline{\overline{Co}}$ | — | 21120 | — | — | — |
| $\overline{\overline{Cd}}$ | 20360 | — | — | — | — |
| $\overline{\overline{Cu}}$ | — | 14840 | 15550 | — | — |
| $\frac{1}{3}\,\overline{\overline{\overline{Fe}}}$ | — | — | 10700 | — | — |

Thermochemische Untersuchung der Neutralisation der Basen.

## Tafel III. Normale Natronsalze.

| Q | | $(2\,\overline{Na}Aq, QAq)$ |
|---|---|---|
| Fluorwasserstoffsäure . . . | $2\,H . Fl$ | 32540 cal |
| Schwefelsäure . . . . . | $H_2 . S\Theta_4$ | 31380 |
| Selensäure . . . . . . | $H_2 . Se\Theta_4$ | 30390 |
| Unterphosphorige Säure . . | $2\,H . P\Theta_2H_2$ | 30320 |
| Schweflige Säure . . . . | $H_2 . S\Theta_3$ | 28970 |
| Metaphosphorsäure . . . . | $2\,H . P\Theta_3$ | 28750 |
| Phosphorige Säure . . . . | $H_2 . P\Theta_3H$ | 28370 |
| Oxalsäure . . . . . . . | $H_2 . \bar{C}_2\Theta_4$ | 28280 |
| Chlorwasserstoffsäure . . . | $2\,H . Cl$ | 27480 |
| Bromwasserstoffsäure . . . | $2\,H . Br$ | 27500 |
| Jodwasserstoffsäure . . . . | $2\,H . J$ | 27350 |
| Chlorsäure . . . . . . | $2\,H . Cl\Theta_3$ | 27520 |
| Salpetersäure . . . . . . | $2\,H . N\Theta_3$ | 27360 |
| Unterschwefelsäure . . . . | $H_2 . S_2\Theta_6$ | 27070 |
| Selenige Säure . . . . . | $H_2 . Se\Theta_3$ | 27020 |
| Chlorplatinsäure . . . . . | $H_2 . PtCl_6$ | 27220 |
| Fluorsiliciumsäure . . . . | $H_2 . SiFl_6$ | 26620 |
| Aetherschwefelsäure . . . | $2\,H . \bar{C}_2H_5S\Theta_4$ | 26930 |
| Ameisensäure . . . . . . | $2\,H . \bar{C}H\Theta_2$ | 26400 |
| Essigsäure . . . . . . . | $2\,H . \bar{C}_2H_3\Theta_2$ | 26310 |
| Paraphosphorsäure . . . . | $^1/_2\,H_4 . P_2\Theta_7$ | 26370 |
| Orthophosphorsäure . . . | $H_2 . P\Theta_4H$ | 27080 |
| Orthoarsensäure . . . . . | $H_2 . As\Theta_4H$ | 27580 |
| Citronensäure . . . . . | $^2/_3\,H_3 . \bar{C}_6H_5\Theta_7$ | 25470 |
| Weinsäure . . . . . . . | $H_2 . \bar{C}_4H_4\Theta_6$ | 25310 |
| Bernsteinsäure . . . . . | $H_2 . \bar{C}_4H_4\Theta_4$ | 24160 |
| Chromsäure . . . . . . | $H_2 . \bar{C}r\Theta_4$ | 24720 |
| Kohlensäure . . . . . . | $H_2 . \bar{C}\Theta_3$ | 20180 |
| Borsäure . . . . . . . | $H_2 . B_2\Theta_4$ | 20010 |
| Unterchlorige Säure . . . | $2\,H . Cl\Theta$ | 19370 |
| Schwefelwasserstoffsäure . . | $2\,H . SH$ | 15480 |
| Cyanwasserstoffsäure . . . | $2\,H . Cy_2$ | 5530 |
| Zinnsäure . . . . . . . | $^1/_2\,H_4 . Sn\Theta_4$ | 4780 |
| Kieselsäure . . . . . . | $^1/_2\,H_4 . Si\Theta_4$ | 2710 |

Die hier angegebene Neutralisationswärme ist für alle Säuren, auch für die Kohlensäure und Schwefelwasserstoffsäure, nur für die verdünnten wässerigen Lösungen gültig.

Berthelot (1) hat die Wärmeerscheinungen bei der Bildung von Niederschlägen untersucht, welche im Allgemeinen mit einer Wärmeentbindung verknüpft ist, wie die Fällung des Chlor-, Brom- oder Jodsilbers und andere angeführte Beispiele zeigen. Aber die Bildung von Niederschlägen ist ein verwickelterer Vorgang als ein einfaches Festwerden, welches für sich immer Wärme entbindet. Es gehen dabei noch andere Wirkungen vor sich, wie Entwässerung von Verbindungen, Krystallisation, Agregationsänderung und selbst Trennung zwischen Säure und Base der Salze. Wärmeerscheinungen bei der Bildung von Niederschlägen.

1. Bildung einer festen Verbindung.

Beim Mischen nachstehend bezeichneter Lösungen hat Berthelot die beigefügten Wärmeentwicklungen beobachtet :

$\frac{Pb_2(NO_3)_4}{4}$ (in 2 l Wasser) + NaCl (in 18 l Wasser) . . — 0·81 cal (2)

$NaNO_3$ (in 2 l) + $\frac{Pb_2Cl_4}{2}$ (in 20 l) . . . . . . . . . . — 0·55

Es entsteht bei Ausführung dieser Mischungen kein Niederschlag und die Wärmewirkungen entsprechen nahezu den Verdünnungswärmen der Bleiacetatlösung (— 0·78) und der Natriumchloridlösung (— 0·50) für sich.

Wendet man dagegen concentrirtere Lösungen an, so entsteht ein Niederschlag unter Wärmeentbindung :

$\frac{Pb_2(NO_3)_4}{4}$ (in 2 l) + NaCl (in 2 l) . . . . + 1·58 cal.

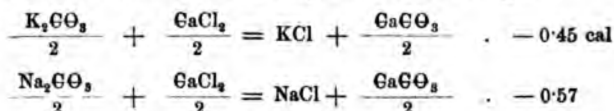
Trägt man der Löslichkeit des Bleichlorids Rechnung, so findet man die Wärmeentwicklung für eine durch $\frac{Pb_2Cl_4}{4}$ bezeichnete Menge des Niederschlags ungefähr zu + 2·0 cal.

(1) Compt. rend. **72**, 1105, 1162, 1215. — (2) Die hier zu Grunde liegende Wärmeeinheit ist 1000 mal so grofs als die gewöhnliche; vgl. diesen Jahresbericht S. 87.

Wärmeerscheinungen bei der Bildung von Niederschlägen.

### 2. Entwässerung von Verbindungen.

Es zeigt sich eine Wärmebindung bei Ausscheidung von Calciumcarbonat durch folgende Umsetzungen :

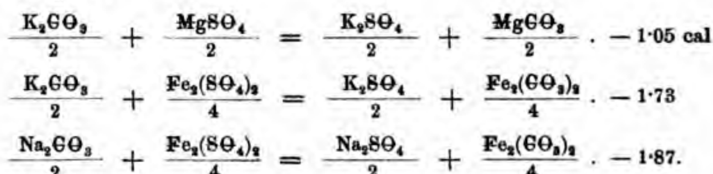


$$\frac{K_2CO_3}{2} + \frac{CaCl_2}{2} = KCl + \frac{CaCO_3}{2} \quad . \; -0{\cdot}45 \text{ cal}$$

$$\frac{Na_2CO_3}{2} + \frac{CaCl_2}{2} = NaCl + \frac{CaCO_3}{2} \quad . \; -0{\cdot}57$$

in Folge der Entwässerung der in Lösung befindlichen Verbindungen von Salz und Wasser, deren negative Wärmewirkung die positive, welche mit der Ausscheidung des amorphen Calciumcarbonats an sich verbunden ist, überwiegt.

Ebenso verhält es sich bei folgenden, unter Ausscheidung eines festen Carbonats stattfindenden Wärmebindungen :

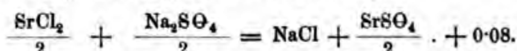


$$\frac{K_2CO_3}{2} + \frac{MgSO_4}{2} = \frac{K_2SO_4}{2} + \frac{MgCO_3}{2} \; . \; -1{\cdot}05 \text{ cal}$$

$$\frac{K_2CO_3}{2} + \frac{Fe_2(SO_4)_3}{4} = \frac{K_2SO_4}{2} + \frac{Fe_2(CO_3)_3}{4} \; . \; -1{\cdot}73$$

$$\frac{Na_2CO_3}{2} + \frac{Fe_2(SO_4)_3}{4} = \frac{Na_2SO_4}{2} + \frac{Fe_2(CO_3)_3}{4} \; . \; -1{\cdot}87.$$

In gleicher Weise erklärt sich ferner die geringe Wärmeentbindung bei folgender Umsetzung :



$$\frac{SrCl_2}{2} + \frac{Na_2SO_4}{2} = NaCl + \frac{SrSO_4}{2} \; . + 0{\cdot}08.$$

Diese Zahl ist viel zu niedrig, um der einfachen Ausscheidung des Strontiumcarbonats anzugehören, da z. B. bei Ausscheidung von Baryumsulfat $\frac{BaSO_4}{2}$ durch doppelte Umsetzung 2·5 bis 2·9 cal entbunden werden.

### 3. Trennung zwischen Säure und Base des Salzes.

Die Zusammensetzung des gefällten Zinkcarbonats wechselt mit dem Verhältnifs von Wasser, Base und Kohlensäure und mit der Temperatur :

$\frac{ZnSO_4}{2}$ (1 Aeq. in 2 l) gegossen in $\frac{Na_2CO_3}{2}$ (1 Aeq. in 2 l) . — 2·39.

Wärmeerscheinungen bei der Bildung von Niederschlägen.

Erste unmittelbare Reaction : — 2·15; zweite Reaction, 10 Minuten : — 0·24.

$\frac{ZnSO_4}{2}$ (1 Aeq. in 2 l) gegossen in $\frac{K_2CO_3}{2}$ (1 Aeq. in 2 l) . — 2·19.

Erste unmittelbare Reaction (Niederschlag) : — 1·95; zweite Reaction, langsamer : — 0·24.

Die Verdünnung vergröfsert besonders die zweite Reaction :

$\frac{ZnSO_4}{2}$ (1 Aeq. in 2 l) gegossen in $\frac{K_2CO_3}{2}$ (1 Aeq. in 6 l) . — 2·77.

Erste unmittelbare Reaction : — 2·11; zweite Reaction : — 0·66.

Diese Wärmeerscheinungen entsprechen der Bildung eines basischen Hydrocarbonats, vermischt mit Doppelsalzen von wechselnder Zusammensetzung. Da sich in keinem Falle Gas entwickelt, so enthält die Flüssigkeit ein saures Salz.

Das neutrale Zinkcarbonat erhält man mittels der Dicarbonate der Alkalien :

$\frac{ZnSO_4}{2}$ (1 Aeq. in 4 l) gegossen in $NaHCO_3$ (1 Aeq. in 4 l) .. — 0·96.

Erste unmittelbare Wirkung mit Bildung eines amorphen Niederschlags : — 0·50; der Niederschlag vermehrt sich während einiger Minuten : — 0·46; dann beginnt eine dritte Wirkung mit schwacher Gasentwickelung und Wärmebindung.

$ZnSO_4$ (1 Aeq. in 4 l) gegossen in $KHCO_3$ (1 Aeq. in 4 l) . . — 0·78.

Erste unmittelbare Wirkung : — 0·36; zweite Wirkung : — 0·42, vor jedem Aufbrausen.

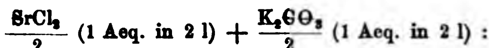
Berthelot deutet diese Wärmeerscheinungen folgendermafsen. Es bildet sich Zinkdicarbonat, welches sich sofort theilweise zersetzt in neutrales Carbonat, das sich mit einem Doppelsalz vermengt niederschlägt, und in gelöst bleibende Kohlensäure, wodurch eine erste Wärmebindung entsteht. In dem Mafse als der Niederschlag sich rasch absetzt wird das Gleichgewicht in der Flüssigkeit gestört und nach einigen Minuten eine durch das Unterbleiben der Kohlensäureentwicklung bezeichnete Grenze erreicht, welche nahezu zwei Dritteln einer ganzen Reaction entspricht.

Wärmeerscheinungen bei der Bildung von Niederschlägen.

Von ihr ab vollzieht sich langsam die Gasentwicklung. Die beobachtete Wärmebindung (— 0·96) ist geringer als mit neutralem Natriumcarbonat (— 2·39), weil sie nur die Zersetzung des Zinkdicarbonats in neutrales Carbonat und in Kohlensäure darstellt. — Aehnliche Untersuchungen hat Berthelot angestellt über die Bildung der *Carbonate* von *Kupfer* und von *Eisensesquioxyd*, sowie über die Bildung von *Thonerde* aus Aluminiumsulfat und Kaliumcarbonat und von *Chromoxyd* aus Chromalaun und Alkalicarbonat.

#### 4. Aenderung des Aggregationszustands.

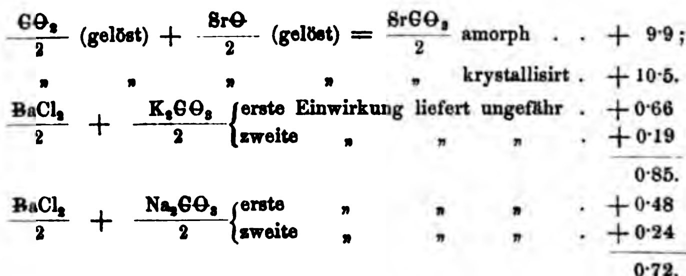
Durch Vermischen der nachbezeichneten Lösungen wurden bei der Bildung der entstehenden Carbonate und während der nachherigen Krystallisation derselben die beigeschriebenen Wärmeentwicklungen beobachtet:



$\frac{SrCl_2}{2}$ (1 Aeq. in 2 l) + $\frac{K_2CO_3}{2}$ (1 Aeq. in 2 l):

die Bildung eines amorphen Niederschlags . . . . — 0·40 cal
durch Krystallisation desselben . . . . . . + 0·40 bis 0·56.

Danach folgert Berthelot:



$\frac{CO_2}{2}$ (gelöst) + $\frac{SrO}{2}$ (gelöst) = $\frac{SrCO_3}{2}$ amorph . . + 9·9;

„ „ „ „ „ krystallisirt . + 10·5.

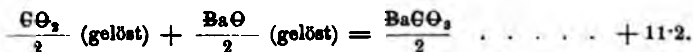
$\frac{BaCl_2}{2}$ + $\frac{K_2CO_3}{2}$ {erste Einwirkung liefert ungefähr . + 0·66
{zweite „ „ „ . + 0·19

0·85.

$\frac{BaCl_2}{2}$ + $\frac{Na_2CO_3}{2}$ {erste „ „ „ . + 0·48
{zweite „ „ „ . + 0·24

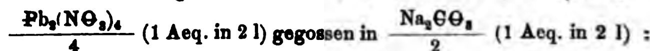
0·72.

Danach folgert Berthelot:



$\frac{CO_2}{2}$ (gelöst) + $\frac{BaO}{2}$ (gelöst) = $\frac{BaCO_3}{2}$ . . . . . . + 11·2.

Ein directer Versuch ergab . . . . . . . . . . . . . + 11·1.



$\frac{Pb_2(NO_3)_4}{4}$ (1 Aeq. in 2 l) gegossen in $\frac{Na_2CO_3}{2}$ (1 Aeq. in 2 l):

nach 10 bis 12 Secunden . . . . . . . . . . . . + 0·40
nach 1·5 Minuten, im Ganzen . . . . . . . . . . + 2·11
nach 5 Minuten mit Krystallisation, im Ganzen . . + 2·86.

Die weiteren Beobachtungen von Berthelot erstrecken sich noch auf die Bildung von *Silbercarbonat* und von *oxalsauren Salzen*.

Wärmeentwickelung und Aenderung von Druck und Volum bei chemischer Verbindung.

Berthelot (1) kommt durch Betrachtungen über die Aenderungen des Drucks und Volums bei chemischer Verbindung zu dem Schlufs, dafs die Wärmeentwicklung bei jeder directen, in sehr kurzer Zeit sich vollziehenden Reaction zwischen gasförmigen Körpern mit gasförmigen Umsetzungsproducten, wenn sie ausschliefslich und ohne Verlust zur Erwärmung der Umsetzungsproducte dient, stets eine Zunahme des Drucks zur Folge hat, wenn man bei constantem Volum arbeitet, oder, was dasselbe ist, eine Zunahme des Volums, wenn man bei constantem Druck arbeitet. Dieser Satz ergebe sich nicht a priori, sondern aus der Gesammtheit der bis jetzt bekannten Thatsachen. Eine regelmäfsige einfache Beziehung der Gasvolume vor und nach der Umsetzung, wie sich eine solche durch Vergleichung bei derselben Temperatur und demselben Druck ergiebt, lasse sich unter den angegebenen Umständen nicht erkennen.

Dissociation wässeriger Eisenchloridlösungen.

F. W. Krecke (2) hat die Dissociation wässeriger Lösungen von Eisenchlorid (3) untersucht. Durch Erwärmen wurden alle Lösungen von Eisenchlorid, die stärkeren bei höherer, die schwächeren bei niedriger Temperatur zersetzt. Lösungen, welche mehr als 4 Proc. Eisenchlorid enthalten, können ohne Zersetzung die Temperatur von 100° ertragen; werden sie aber in verschlossenen Glasröhren einer höheren Temperatur ausgesetzt, so tritt bei allen mehr oder weniger vollkommene Zersetzung ein. Eine 32-procentige Lösung wird bei ungefähr 140° theilweise zersetzt unter Abscheidung von dunkelbraunem Eisenoxyd, welches mehr oder

(1) Ann. chim. phys. [4] 22, 184; Phil. Mag. [4] 42, 152; Lond. R. Soc. Proc. 19, 445. — (2) J. pr. Chem. [2] 3, 286 bis 306; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 473. — (3) Vgl. Debray, Jahresber. f. 1869, 264.

Dissociation wässeriger Eisenchlorid-lösungen.

weniger Wasser enthält, je nachdem die Erhitzung längere oder kürzere Zeit gedauert hat. Eine 32-procentige Lösung scheidet bei 120°, eine 8-procentige bei 110° ein blafsgelbes Oxychlorid von schwankender Zusammensetzung ab je nach der Dauer der Erhitzung, welches zuletzt in schwarzes Eisenoxyd übergeht. Eine 4-procentige Lösung färbt sich beim Erwärmen immer dunkler, bis sie bei 90° sich zu trüben anfängt und ein blafsgelbes Oxychlorid fallen läfst. Bei dieser Zersetzung werden Spuren von Salzsäure frei. Ebenfalls wird eine Lösung von 2 Proc. beim Erwärmen dunkler gefärbt und fängt an bei 87° Oxychlorid abzuscheiden. Werden zu der Lösung einige Krystalle von Chlornatrium gesetzt, so tritt bei 86·3° Abscheidung von Eisenhydroxyd ein. Diefs ist ein Beweis, dafs sich vor der Abscheidung von Oxychlorid colloïdales Eisenoxyd von Graham (1) gebildet hat. Eine Lösung von 1 Proc. scheidet beim Erhitzen bis 130° einen schön violetrothen Niederschlag ab, welcher aus einem Gemenge von gewöhnlichem Eisenhydroxyd und weniger Wasser haltendem und schwieriger löslichem Eisenoxyd von Péan-Saint-Gilles (2) besteht. Aus diesen und anderen Versuchen, welche Krecke mit Lösungen bis zu $^{1}/_{16}$ Proc. Eisenchlorid herab angestellt hat, geht hervor, dafs Lösungen von Eisenchlorid in Wasser von verschiedener Concentration bei ihrer Dissociation verschiedene Perioden durchlaufen. Die erste ist bei allen mehr oder weniger vollkommene Trennung in lösliches Eisenoxyd von Graham und in Salzsäure : $Fe_2Cl_6 + 3 H_2\Theta = Fe_2\Theta_3 + 6 HCl$. Dieselbe ist gekennzeichnet durch das Dunkelwerden der Lösung und die Bildung von Eisenhydroxyd unter dem Einflusse von Chlornatrium und anderen neutralen Salzen der Alkalien. Sie kommt bei allen Lösungen vor; in concentrirten von 32 bis 4 Proc. erfolgt bei der Abkühlung Wiedervereinigung

(1) Jahresber. f. 1861, 75. — (2) Jahresber. f. 1855, 264.

von Eisenoxyd und Salzsäure, wenn die Erhitzung nicht zu stark gewesen ist und nicht zu lange gedauert hat, und die ursprüngliche Farbe der Lösung tritt wieder hervor. Bei weniger concentrirten Lösungen von 4 bis 1 Proc. brauchen Base und Säure einige Zeit bevor sie sich wieder vereinigen und die ursprüngliche Farbe der Lösung zeigt sich nicht so bald. Bei Lösungen von weniger als 1 Proc. Gehalt bleiben Base und Säure nach dem Abkühlen fortwährend geschieden. Erst nach dem Zusatze einer beträchtlichen Menge Salzsäure bildet sich wieder Eisenchlorid und verschwindet die dunkle Farbe der Lösung. Die Temperatur, wobei sich das lösliche Eisenoxyd bildet, ist sehr verschieden. Bei stärkeren Lösungen von 32 bis 8 Proc. liegt sie über der Siedewärme, während bei sehr schwachen Lösungen von $^1/_8$ und $^1/_{16}$ Proc. die gewöhnliche Lufttemperatur dazu ausreicht. Folgende Tabelle enthält eine Uebersicht der Veränderungen, welche Lösungen von Eisenchlorid beim Erhitzen erleiden, mit Angabe der Temperatur, wobei diese stattfinden :

Dissociation wässeriger Eisenchloridlösungen.

| Concentration in Proc. | Bildung von $Fe_2O_3$ von Graham | | Abscheidung von $Fe_2O_3$ von Péan | Bildung von Oxychlorid | Bildung von compactem $Fe_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 32 | 100-130° | Geht bei Abkühlung wieder in $Fe_2O_3$ über | | Ueber 100° | 140° |
| 16 | 100-120° | | | „ | 120° |
| 8 | 100-110° | | | „ | 110° |
| 4 | 90-100° | | | 90° | ? |
| 2 | 87° | | | 87° | ? |
| 1 | 83° | Bleibt bei Abkühlung dissociirt | 100-130° | | |
| $^1/_2$ | 75° | | 100-180° | | |
| $^1/_4$ | 64° | | „ | | |
| $^1/_8$ | 54° | | „ | | |
| $^1/_{16}$ | 36° | | „ | | |

Durch die erwähnten und weitere quantitative Versuche konnte Krecke den Einfluſs der Concentration der Lösung, der Temperatur und der Erwärmungszeit in folgenden allgemeinen Sätzen zusammenfassen : 1) Vermehrte Concentration erhöht die Zersetzungstemperatur. 2) Die Zer-

setzung von Eisenchloridlösungen nimmt mit der Temperaturerhöhung zu ohne damit proportional zu sein. 3) Bei constanter Temperatur steigt die Zersetzung anfangs schnell, später langsamer, um nach ungefähr 12 Stunden constant zu bleiben.

Dissociation gelöster Verbindungen.

Ch. R. C. Tichborne (1) hat die Dissociation gelöster *Verbindungen des Aluminiumoxyds, Chromoxyds* und *Eisenoxyds* untersucht und die mit steigender Temperatur abnehmende Löslichkeit des *Kalkhydrats* bestimmt, welche einer Spaltung in Kalk und Wasser zugeschrieben wird. Durch längeres Einwirken von Wasser auf überschüssiges Kalkhydrat bei den verschiedenen nachverzeichneten Temperaturen hatte 1 Th. Wasser folgende Mengen an CaΘ aufgenommen :

| 15·5° | 100° | 109° |
|---|---|---|
| $\frac{1}{741}$ | $\frac{1}{1340}$ | $\frac{1}{1785}$. |

Tichborne beschreibt die einzelnen Versuche, welche Er mit Lösungen von *Eisenchlorid*, *schwefelsaurem Eisenoxyd, schwefels. Chromoxyd, Chromalaun, Ammoniak-Eisenalaun, Kali-Eisenalaun, Ammoniak- und Kalialaun* und *Aluminiumchlorid* angestellt hat (theilweise in verschlossenen Röhren bei 177°). Alle die genannten Verbindungen werden beim Erwärmen ihrer Lösungen mehr oder weniger dissociirt, am leichtesten werden die Eisenoxydverbindungen angegriffen. Ihre (2) Lösungen werden allmälig dunkler und aus verdünnteren fällt noch unterhalb des Siedepunkts ein basischer Niederschlag, während bei höherer Temperatur unter Druck, oder auch schon in ganz verdünnten Lösungen unter gewöhnlichen Umständen, wasserfreies Eisenoxyd gebildet werden kann. Die Chromverbindungen zersetzen sich in ähnlicher Weise, nur liegt der Dissociations-

(1) Chem. News 24, 123, 199, 209, 220. — (2) Vgl. den vorhergehenden Artikel S. 111.

punkt höher. Viel höher liegt letzterer noch bei den Aluminiumverbindungen, in deren Lösungen sich beim Sieden unter 11 bis 12 atm Druck, oder wenn sie 50000 bis 60000 Thl. Wasser enthalten schon bei 100° Niederschläge erzeugen.

J. Y. Buchanan (1) hat die Abhängigkeit des Zersetzungsgrades einer auf 100° erhitzten Monochloressigsäurelösung von der Dauer des Erhitzens ermittelt. Die angewandte Lösung hatte die Zusammensetzung $C_2H_3ClO_2 + 164\,H_2O$. Als Mafs der Zersetzung diente die Acidität der Flüssigkeit, welche mittels Natron- oder Barytlösung bestimmt wurde. Zersetzungsverlauf wässeriger Chloressigsäure bei 100°.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dauer des Erhitzens auf 100° in Stunden : | | | | | | 0 | 2 | 4 | 6 |
| Zersetzte Procente $C_2H_3ClO_2$ : | | | | | | 0·0 | 6·0 | 11·0 | 14·5 |
| 11 | 14 | 16 | 18 | 21 | 24 | 27 | 30 | 33 | |
| 23·0 | 28·0 | 31·5 | 35·0 | 38·0 | 42·5 | 45·0 | 51·5 | 53·5 | |
| 37 | 43 | 48 | 72 | 96 | 120 | 144 | 192 | 332 | 430 |
| 56·0 | 62·5 | 66·0 | 76·5 | 82·0 | 87·5 | 90·5 | 93·0 | 97·0 | 97·5. |

A. Naumann (2) hat die Dissociations- und Rückbildungserscheinungen des, einen starren Körper mit gasförmigen Zersetzungsproducten darstellenden, carbaminsauren Ammoniums $CH_6N_2O_2$ untersucht und fafst die Hauptergebnisse in nachstehenden Sätzen zusammen : Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums.

1) Das carbaminsaure Ammonium ist unzersetzt nicht flüchtig, sondern zerfällt bei der Vergasung vollständig in Kohlensäure und Ammoniak. 2) Den Zersetzungsproducten des carbaminsauren Ammoniums kommt eine für jede Temperatur constante, wenn auch in ihrem jedenfalls langsamen Eintritt unter Umständen überaus verzögerte, Dissociationsspannung als Gleichgewichtsspannung zu, bei welcher unter den verschiedensten sonstigen Verhältnissen stets in gleichen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 340; Zeitschr. Chem. 1871, 504; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] 15, 209. — (2) Ann. Chem. Pharm. 160, 1 bis 29; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 779, 815; im kurz. Ausz. Bull. soc. chim. [2] 16, 215.

**Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums.**

Zeiten eben so viel Moleküle des carbaminsauren Ammoniums zersetzt werden, als sich aus den Zersetzungsproducten zurückbilden. 3) Die Dissociationsspannungscurve des carbaminsauren Ammoniums ist eine stetige und zeigt einen bei steigenden Wärmegraden zunehmenden Spannungszuwachs für gleiche Temperaturerhebungen, wie die Dampfspannungscurven von flüssigen und festen Körpern. Es lehren diefs folgende aus einigen Hundert Beobachtungen mehrerer Versuchsreihen abgeleitete Spannungswerthe :

*Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums* $CH_6N_2O_2$ :

| Temperatur | Dissociationsspannung | Temperatur | Dissociationsspannung | Temperatur | Dissociationsspannung | Temperatur | Dissociationsspannung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| —15° | 2·6 mm | 10° | 29·8 mm | 26° | 97·5 mm | 42° | 278 mm |
| —10 | 4·8 | 12 | 34 | 28 | 110 | 44 | 316 |
| 5 | 7·5 | 14 | 39 | 30 | 124 | 46 | 354 |
| 0 | 12·4 | 16 | 46·5 | 32 | 143 | 48 | 402 |
| 2 | 15·7 | 18 | 53·7 | 34 | 166 | 50 | 470 |
| 4 | 19 | 20 | 62·4 | 36 | 191 | 55 | 600 |
| 6 | 22 | 22 | 72 | 38 | 219 | 60 | 770 |
| 8 | 25·7 | 24 | 84·8 | 40 | 248 | | |

**Zeitdauer der Dissociation und Rückbildung des carbamins. Ammoniums.**

Aus den unter verschiedenartigen Umständen (bei verschiedenen Temperaturen, bei verschiedenen anfänglichen Abständen der Spannung über und unter der Gleichgewichtsspannung, in Röhren von verschiedenen Dimensionen, bei verschiedener Ausdehnung des Beschlags von festem carbaminsaurem Ammonium auf der Innenwand des Vacuums) ausgeführten Beobachtungen und Versuchsreihen über die Zeitdauer der Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums sind ferner folgende allgemeinere Ergebnisse hervorzuheben : 4) Die Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums geht überaus langsam vor sich, insofern der Eintritt der einer

Zeitdauer der Dissociation und Rückbildung des carbamins. Ammoniums.

bestimmten Temperatur zugehörigen Gleichgewichtsspannung Stunden bis Tage in Anspruch nimmt, je nach dem Verhältnifs der von dem festen carbaminsauren Ammonium gebotenen Oberfläche zum Rauminhalt des Vacuums, welch letzteres in fingerdicken und höchstens 1·1 m langen Glasröhren über Quecksilber hergestellt wurde. 5) Die Zeitdauer nicht nur der Dissociation sondern auch der Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums wird bedeutend verkürzt durch Vergröfserung der Oberfläche des überschüssigen carbaminsauren Ammoniums. 6) Die Dissociationsgeschwindigkeiten und Rückbildungsgeschwindigkeiten sind unter sonst gleichen Verhältnissen um so kleiner, je mehr sich die jeweilige Spannung der Gleichgewichtsspannung steigend oder fallend nähert. 7) Die Dissociationsgeschwindigkeiten scheinen unter sonst gleichen Verhältnissen, worunter namentlich auch gleicher Abstand von der Gleichgewichtsspannung mit einbegriffen sein soll, bei höheren Temperaturen gröfser zu sein als bei niederen; es wäre diefs ein auch aus der mechanischen Gastheorie sich ebenfalls leicht folgerndes Ergebnifs. 8) Die Erklärung der langen Dissociationszeit und Rückbildungszeit des carbaminsauren Ammoniums dürfte — abgesehen von dem für die Rückbildung erforderlichen gleichzeitigen Zusammentreffen von 2 Molekülen Ammoniak und 1 Molekül Kohlensäure in für die Vereinigung günstigen Bewegungszuständen — theilweise in der nothwendigen Umlagerung elementarer Atome bei der Zersetzung wie Rückbildung zu suchen sein und keineswegs in dem festen Aggregatzustande des carbaminsauren Ammoniums an sich, da die Zeitdauer der Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper eine sehr kurze ist (1).

Einfache durch Rückbildung begrenzte chemische Umsetzungen.

G. Lemoine (2) hat einige annähernde Beziehungen entwickelt zwischen der *Zeit*, der *Masse* und dem *Oberflä-*

(1) Vgl. diesen Jahresbericht S. 38. — (2) Compt. rend. 73, 990.

Einfache durch Rückbildung begrenzte chemische Umsetzungen.

*chenzustand* bei einfachen chemischen Umsetzungen, welche durch die entgegengesetzte Umsetzung begrenzt sind. Derselbe legt dabei die Annahmen zu Grunde, dafs unter sonst gleichen Umständen die in jedem Augenblick zersetzte Menge eines Körpers seiner Masse und dafs bei der directen Verbindung zweier Körper die Menge der gebildeten Verbindung den beiden im Einwirkungszustand befindlichen Massen proportional ist. In letzterer Hinsicht sind zwei extreme Fälle zu unterscheiden : die beiden Körper können ein homogenes System, ein Gas, bilden, oder der eine kann fest und der andere gasförmig sein, in welch zweitem Falle die im Einwirkungszustand befindlichen Massen einerseits der Gasspannung andererseits der festen Oberfläche proportional sind. Für die Geschwindigkeitsbestimmung der Reaction ist allen Aenderungen in der Gröfse der angeführten Bedingungen Rechnung zu tragen. Diese Betrachtungen wendet Lemoine an zur Entwicklung einiger Ausdrücke für die *Dissociation des Wasserdampfs* und für die *allotropische Umwandlung des Phosphors*. Für den letzteren Vorgang werden noch einige störende Nebenvorgänge in Anschlag gebracht, um die theoretischen Ergebnisse mit denjenigen der Beobachtung in Einklang bringen zu können.

Dissociation von Krystallen.

P. A. Favre und C. A. Valson (1) haben über Dissociation von Krystallen eine erste Mittheilung veröffentlicht, worüber im nächsten Jahrgang zugleich mit einigen unterdefs erfolgten Fortsetzungen berichtet werden soll.

Energiedifferenz des Natriumphosphats bei verschiedenem Gehalte an Krystallwasser.

L. Pfaundler (2) hat calorimetrische Messungen ausgeführt zur Bestimmung der Energiedifferenz des phosphors. Natrons bei verschiedenem Gehalte an Krystallwasser. Nachfolgende Tabellen geben die Versuchsergebnisse und die daraus abgeleiteten Werthe :

(1) Compt. rend. **73**, 1144. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **64**, 240; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 773.

*Wärmewirkungen beim Auflösen von Natriumphosphat bei verschiedenem Gehalt an Krystallwasser und in wasserfreiem Zustand :*

Energiedifferenz des Natriumphosphats bei verschiedenem Gehalte an Krystallwasser.

| Formel und Molekulargewichte der gelösten Substanz | Angewandte im Verhältnifs der Molekulargewichte stehende Mengen | Angewandte Wassermenge, so dafs stets dieselbe Lösung von derselben Zusammensetzung sich ergab | Entwickelte Wärmemenge |
|---|---|---|---|
| $Na_2HP\Theta_4, 12H_2\Theta$ 358·8 | 16·35 g | 285·00 g | — 1024·98 cal |
| $Na_2HP\Theta_4, 7H_2\Theta$ *) 268·8 | 12·25 | 289·10 | — 516·22 |
| $Na_2HP\Theta_4$ **) 142·8 | 6·51 | 294·84 | + 249·88 |

*) Durch so lange fortgesetztes Erhitzen der ersten Verbindung $Na_2HP\Theta_4, 12H_2\Theta$ erhalten, bis Salz von dem entsprechenden Wassergehalt zurückblieb.

**) Durch mehrtägiges Erhitzen des ersten Salzes auf 100° erhalten.

Demgemäfs finden folgende Wärmewirkungen statt :

| | | Gesammtwärmeentwickelung |
|---|---|---|
| beim Auflösen von 1 Mol. $Na_2HP\Theta_4, 12H_2\Theta$ | = 358·8 Gewichtsthl. | — 22496 cal |
| " " " " " $Na_2HP\Theta_4, 7H_2\Theta$ | = 268·8 " | — 11328 |
| " " " " " $Na_2HP\Theta_4$ | = 142·8 " | + 5481. |

Hieraus leiten sich folgende weitere Werthe ab für die Wärmewirkungen bei der durch die nachstehenden Gleichungen veranschaulichten Bildung der Verbindungen zwischen Natriumphosphat und Wasser, welche einerseits bezogen sind auf die durch die Umsetzungsgleichungen gegebenen Mengen, andererseits auf die Verbindung mit der Gewichtseinheit Wasser bei den durch die Umsetzungsgleichungen ausgedrückten Vorgängen :

| Chemischer Vorgang | Wärmeentwickelung bezogen auf die durch die Umsetzungsgleichung gegebenen Mengen cal | Wärmeentwickelung bezogen auf die Verbindung mit der Gewichtseinheit Wasser cal |
|---|---|---|
| $Na_2HP\Theta_4 + 12H_2\Theta = Na_2HP\Theta_4, 12H_2\Theta$ | 22496 + 5481 = 27977 | $\frac{27977}{12.18} = 129·3$ |
| $Na_2HP\Theta_4 + 7H_2\Theta = Na_2HP\Theta_4, 7H_2\Theta$ | 22496 + 11328 = 11168 | $\frac{11168}{7.18} = 88·6$ |
| $Na_2HP\Theta_4, 7H_2\Theta + 5H_2\Theta = Na_2HP\Theta_4, 12H_2\Theta$ | 11328 + 5481 = 16809 | $\frac{16809}{90} = 186·8$ |

Beim Vergleiche dieser Zahlen mit den von Horstmann (1) berechneten ergiebt sich keine Uebereinstimmung und Pfaundler kann unmöglich zugeben, dafs die Abweichungen in Fehlern Seiner calorimetrischen Messung ihre Erklärung finden.

Berechnung der Zersetzungswärme.

In einer Erwiderung hält A. Horstmann (2) die von Ihm benutzten Beobachtungen streng genommen nicht für genau genug, um als Grundlage solcher Rechnungen (3) dienen zu können, welchen Er (4) unterdefs auch die Beobachtungen von H. Deville (5) über Einwirkung von Wasserdampf auf Eisen unterzogen hat. Zugleich sucht Derselbe gegenüber dem Hinweis von A. Naumann (6) auf die Unzulässigkeit der den Horstmann'schen Berechnungen zu Grunde liegenden Voraussetzung die Anwendung der Formeln der mechanischen Wärmetheorie zu rechtfertigen. — Unterdefs hat auch Pelsin (7) von diesen Gebrauch gemacht, um die Zersetzungswärme des kohlens. Kalks zu berechnen, was schon früher von Horstmann (8) geschehen war, und J. Moutier (9) gleichfalls die Anwendung derselben auf Dissociationserscheinungen erörtert.

Wärmeaustausch.

H. Hudson (10) stellt Betrachtungen an über den Austausch von Wärme durch Ausstrahlung und Absorption.

Wärmespectrum des Sonnen- und Kalklichts.

S. Lamansky (11) hat Versuche angestellt über die Vertheilung der Wärme im Sonnenspectrum und im Spectrum des Kalklichts. Die starke in dem leuchtenden Theil des Kalklichtsspectrums beobachtete Wärmewirkung rührte hauptsächlich von Wärmestrahlen her, die durch diffuse Reflexion in den Steinsalzprismen, wie in trüben Medien,

(1) Jahresber. f. 1870, 114, (1). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 847. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 114. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 635; Pharm. J. Trans. [3] **2**, 428. — (5) Jahresber. f. 1870, 335. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 760; vgl. auch Jahresber. f. 1870, 113, 114. — (7) Ann. chim. phys. [4] **24**, 208. — (8) Jahresber. f. 1870, 114. — (9) Compt. rend. **72**, 759. — (10) Phil. Mag. [4] **42**, 341. — (11) Berl. Acad. Ber. 1871, 632.

abgelenkt waren. Aufserdem stellte sich für alle durchsichtigen Körper (wie Wasser, Glas, Glimmer, Quarz und Kalkspath) heraus, was schon früher für Wasser von Melloni (1) gefunden war, dafs nämlich die ultrarothen Strahlen bei ihrem Durchgang durch durchsichtige Körper einen desto gröfseren Verlust erleiden, je geringer ihre Brechbarkeit ist. Diesem Gesetz unterliegt auch der absorbirende Theil der atmosphärischen Luft nach allen über die ultrarothen Strahlen des Sonnenspectrums in verschiedenen Stunden des Vormittags angestellten Versuchen.

---

E. Edlund (2) hat mit bedeutend vervollkommneten Beobachtungsmethoden Seine vorjährige Arbeit (3) wieder aufgenommen und folgende Sätze als Resultat hingestellt. 1) Die elektrische Spannungsreihe der Metalle, wie sie gegründet auf elektroskopische Versuche aufgestellt worden ist, steht in keinem unmittelbaren Zusammenhange mit den *elektromotorischen Kräften beim Contact* der Metalle, weshalb man aus jener Reihe nicht auf die Gröfse oder Beschaffenheit dieser Kräfte schliefsen kann. 2) Die Ordnung der Metalle in der elektromotorischen und thermoelektrischen Reihe ist vollkommen dieselbe. 3) Die contact-elektromotorische Kraft für die Combinationen des Kupfers mit Eisen, Cadmium, Zink, Silber, Gold, Blei, Zinn, Aluminium, Platin, Palladium und Wismuth nimmt mit der Temperatur zu, wenn die Versuche bei einer Temperatur, die nicht + 30° übersteigt, angestellt werden. 4) Die thermoelektrischen Kräfte, welche in verschiedenen Metallcombinationen bei einer gegebenen Temperaturveränderung ent-

Elektrisch-chemische Untersuchungen. Contacterregung.

(1) Pogg. Ann. 1832. — (2) Pogg. Ann. **143**, 404, 534; Instit. 1871, 152; N. Arch. phys. nat. **42**, 402. — (3) Jahresber. f. 1870, 140.

Contacterregung. stehen, sind nicht proportional den elektromotorischen Kräften derselben Metallcombination. 5) Wenn man mit Hülfe des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie die Veränderungen berechnet, welche die contact-elektromotorischen Kräfte erleiden, so erhält man Resultate, welche nicht mit der Erfahrung übereinstimmen.

W. Skey (1) hat gezeigt, dafs verschiedene gutleitende *Schwefelmetalle* in Flüssigkeiten, mit denen sie sich oft in der Natur in Berührung finden, eine so starke elektromotorische Erregung erfahren, dafs sie aus Metallsalzlösungen das Metall in zusammenhängender Form elektrolytisch ausscheiden können. Eine Säule, gebildet aus einem Stück Eisenkies und einem Stück Bleiglanz in Seewasser, scheidet Kupfer aus einer seiner schwefels. Lösungen aus. Folgendes ist die Volta'sche Spannungsreihe für eine Anzahl untersuchter Mineralien :

\+ Einfach-Schwefeleisen.
Einfach-Schwefelmangan als Manganblende.
Einfach-Schwefelzink als Zinkblende.
Zweifach-Schwefelzinn.
Halbschwefelquecksilber.
Schwefelsilber, chemisch bereitet.
Schwefelblei als Bleiglanz.
Halbschwefelkupfer als Kupferglanz.
Schwefeleisenkupfer als Kupferkies.
Zweifach-Schwefeleisen als regulärer Schwefelkies.
Dreifach-Schwefelantimon als Antimonglanz (Stibnit).
Schwefelgold.
Schwefelplatin.
Schwefeleisenarsen als Arsenikkies (Mifspickel).
— Graphit.

Unter den Metallen würde Zink noch über Einfach-Schwefeleisen, Silber zwischen Schwefelsilber und Bleiglanz, Platin zwischen Schwefelplatin und Arsenikkies, endlich Kohle an das negative Ende zu setzen sein. — Die Wichtigkeit dieser Resultate für die chemische Geologie wird

(1) Chem. News **23**, 255.

hervorgehoben. — In einer weiteren Mittheilung (1) zeigt Derselbe, dafs die meisten Schwefelmetalle viel bessere Elektricitätsleiter sind, als man bisher glaubte. Eine ganze Reihe derselben wird namhaft gemacht, welche besser leiten als concentrirte Salpetersäure. Contacterregung.

Derselbe Beobachter (2) bildete ein Element aus zwei ganz gleichen Platten von chemisch-reinem Gold oder Platin, von denen die eine in Seewasser, die andere in eine darin eingesetzte, mit Schwefelammonium gefüllte Thonzelle eintauchte. Im Verbindungsdraht beider Platten entsteht ein starker Strom von der letzteren zur ersteren. Gleiches geschieht, wenn beide Räume mit Seewasser oder mit Kali oder Ammoniaklösung gefüllt werden und dann in eine der Abtheilungen Schwefelwasserstoff geleitet wird. Wird eine Abtheilung mit Seewasser, die andere mit Kali oder Ammoniak gefüllt, so entsteht ein sehr schwacher Strom, der vielleicht von Spuren von Schwefel herrührt. In Schwefelalkalien bei sorgfältigem Ausschlufs kaustischen Alkali's eingesenkt, geben die bekannteren Metalle sehr kräftige Ströme mit einander. Ihre Spannungsreihe ist darin folgende : Kohle, Eisen, Gold, Platin, Silber, Quecksilber, Blei, Zinn, Kupfer, Zink.

Skey hat das Verhalten der Schwefelmetalle als negativer Pole einer Batterie noch weiter (3) untersucht und gefunden, dafs sich an ihnen Schwefelwasserstoffgas entwickelt, die Polplatte selbst entschwefelt wird. Die Schwefelmetalle von Quecksilber, Blei, Silber, Platin und Gold werden theilweise zu reinem Metall reducirt.

Im Jahre 1859 hatte A. Wüllner (4) in einer Untersuchung über die *Elektricitätsentwicklung beim Lösen von Salzen* folgende Resultate gefunden : 1) Beim Lösen von Salzen in Wasser treten in Folge des Lösungsprocesses

(1) Chem. News **22**, 181. — (2) Chem. News **22**, 221. — (3) Chem. News **22**, 291 ; Am. Chemist **2**, 48. — (4) Pogg. Ann. **106**, 454.

elektrische Differenzen auf. 2) Die Richtung des elektrischen Stroms bei Lösung neutraler und basischer Salze zeigt, dafs die dichtere Lösung positiv ist gegen das Lösungsmittel; bei sauren hingegen, dafs im Allgemeinen die dichtere Lösung negativ ist gegen das Lösungsmittel. 3) Im Allgemeinen wächst die Stromstärke mit der gröfseren Löslichkeit der Salze. Bezüglich des zweiten Punktes sind nun von L. Bleekrode (1) Versuche mit einem schon früher von Ihm benutzten (2) Apparate angestellt worden, welcher den Gebrauch der von Wüllner zur Scheidung der Flüssigkeiten benutzten Membran vermeidet. Er fand, dafs bei den neutralen, einfach gebildeten Salzen der Strom von der verdünnten zur concentrirten Lösung geht, bei den von Ihm untersuchten Doppelsalzen mit Cyankalium jedoch in umgekehrter Richtung.

Passivität. Um Eisen in den Zustand der *Passivität* zu versetzen genügt es, nach L. Schönn (3), den Eisendraht mit Platindraht zu umwickeln und beide in die Säure zu werfen. Um denselben wieder activ zu machen ist es genügend, den *Platin*draht in der Flüssigkeit mit Zink (oder einem anderen stark positiven Metall) zu berühren, oder diese Berührung aufserhalb unter gleichzeitiger Eintauchung des Zinks herzustellen. Hierbei werden Platin *und* Eisen negativ und dadurch letzteres wieder activ. — Auch ein fest an einen trockenen Kohlenstab gedrückter Eisenstab wird beim Eintauchen in Salpetersäure, wenn die Kohle zuerst eintaucht, passiv und, wenn Kohle oder Eisen innerhalb der Säure mit Zink berührt wird oder diese Berührung bei gleichzeitigem Eintauchen des Zinks aufserhalb stattfindet, wieder activ und löslich. Wird ein 1 cm dicker Kohlenstab mit Eisendraht umwunden und ganz in die Säure versenkt, so wird der Draht passiv; die Berührung des Eisens oder der

(1) Pogg. Ann. 142, 611. — (2) Jahresber. f. 1869, 145. — (3) Pogg. Ann. Ergbd. 5, 319.

Kohle mit Zink stellt die Activität aber nicht wieder her, weil Kohle und Eisen in zu grofser Masse und zu ausgedehnten Berührungsflächen wirkten; also aus demselben Grunde, warum ein starker Eisenstab nicht durch einen dünnen Platindraht passiv gemacht werden kann. — Ueberhaupt ist für die elektrochemischen Wirkungen ein Contact innerhalb der Flüssigkeit nicht unterschieden von einem solchen aufserhalb bei gleichzeitigem Eintauchen beider Metalle. Taucht man einen Zinkstab in ein mit sehr verdünnter Salzsäure gefülltes Platinschälchen, so beginnt beim Berühren des Bodens sofort die Wasserstoffentwicklung an der von der Säure benetzten Platinoberfläche. Wird die Säure durch Quecksilberchloridlösung ersetzt, so scheidet sich am Platin Quecksilber aus.

Th. du Moncel (1) hat den *Einflufs der Gröfse der Elektrodenplatten* in galvanischen Elementen untersucht und Vorschriften für ihre relativen Gröfsen bei gegebenen Widerstandsverhältnissen gemacht. Galvanische Ketten.

W. H. Coffin (2) hat eine vergleichende, auf neue Versuche gegründete Zusammenstellung *der elektromotorischen Kraft* und Constanz *von neun verschiedenen Elementen*, wovon einige noch nicht beschrieben sind, gegeben. Die Untersuchung hat namentlich praktische Zwecke im Auge. Die Details der Einrichtung der einzelnen Elemente müssen in der sehr gedrängt geschriebenen Originalmittheilung eingesehen werden.

H. Highton (3) hat einige neue galvanische Elemente zusammengestellt, bei denen Er hauptsächlich darauf ausging, den Wasserstoff und dessen Verbindungsproducte an der negativen Platte zu beseitigen. Diefs kann zunächst bei jeder bekannten Batterie geschehen, indem man sie von unten erhitzt, so dafs die entwickelten Dampfblasen den

(1) Compt. rend. **72**, 436, 906, 1166. — (2) Chem. News **24**, 251. — (3) Chem. News **24**, 142.

Galvanische Ketten.

Wasserstoff mit fortnehmen. Jede Batterie wird durch diefs einfache Mittel bedeutend mächtiger. In der Daniell-schen Batterie schlägt Highton vor, das Zink mit der Lösung eines neutralen Natron-Salzes und Silicats zu umgeben; oder noch besser als positive Platte Magnesium in einer Mischung von salpeters. und kiesels. Natron anzuwenden, was zwar eine kostspielige, aber sehr kräftige und constante Batterie gebe. In beiden Fällen werden die Salze beider Metalle als Silicate niedergeschlagen. — Eine sehr vollständige, nicht zu theuere Oxydation des an einer Kohlenelektrode ausgeschiedenen Wasserstoffs und damit einen sehr kräftigen Strom erreicht man durch deren Umgebung mit übermangansaurem Natron, dessen Vorrath aber stets ergänzt werden mufs, wenn der Strom constant bleiben soll. — Als bestes und billigstes Oxydationsmittel erschien Ihm jedoch die atmosphärische Luft selbst. Um sie zu verwenden, packte er die negative Elektrode, Platin oder Kohle, in einer hohen Thonzelle in Asche oder ähnliches poröses Material ein, welches mit der Salpetersäure übergossen aber nicht gefüllt, eine feuchte poröse Dampfhülle abgab, in deren Poren und Höhlungen die desoxydirten Substanzen hinlänglichen Sauerstoff der Luft vorfinden, um sich wieder zu oxydiren. Das Verfahren ist noch mancher Vervollkommnungen fähig. Der Verfasser hat noch sehr zahlreiche andere Versuche gemacht; die daraus gezogenen Schlufsfolgerungen dürften aber nur mit grofser Vorsicht aufzunehmen sein, da Er sich als principiellen Gegner der mechanischen Wärmetheorie bekennt (1) und bei Unregelmäfsigkeiten in Seinen Versuchen stets bereit ist, die Richtigkeit physikalischer Gesetze, wie z. B. des Faraday-schen (2) und des Lenz-Jacobi'schen (3), anzuzweifeln.

(1) Chem. News **23**, 42, 88; **24**, 164. — (2) Chem. News **24**, 32. — (3) Chem. News **24**, 251; Antworten hierauf von Wilson und Procter daselbst 262, 274.

S. P. Sharples (1) hat eine Reihe von Flüssigkeiten zur Zusammenstellung neuer Elemente versucht. Folgende Einrichtung zeigte sich als vollkommen constant während 12 Stunden und gänzlich frei von Säuredämpfen : In einem gewöhnlichen Bunsen'schen Element wurde der äufsere Raum um den hohlen Zinkcylinder mit Schwefelsäure von 1·84 spec. Gew., vermischt mit ihrem 9fachen Volum Wasser, gefüllt. (Es wird empfohlen, die so verdünnte Säure erst einige Zeit stehen zu lassen, damit sich alles Blei ausscheide, und dann die klare Flüssigkeit abzugiefsen.) Zur Füllung des porösen Bechers, in welchem der Kohlenstab steht, wird käufliche Salpetersäure in einem warmen Raume mit saurem chroms. Kali gesättigt und mit $^1/_8$ ihres Volums Schwefelsäure gemischt, worauf noch so viel Wasser zugesetzt wird, wie nöthig ist, um die niedergeschlagene Chromsäure wieder zu lösen. Durch die Beifügung der Schwefelsäure wird die letztere Mischung besser leitend und weniger kostspielig. Die elektromotorische Kraft ist gleich dem des Bunsen'schen Elements, der innere Widerstand = $^1/_2$mal dem des letzteren. — Die Ersetzung der inneren Flüssigkeit durch eine Lösung von Chromsäure in Salpetersäure, welche dem Verfasser von W. Gibbs vorgeschlagen wurde, gab ebenfalls einen constanten Strom von 1·2 der elektromotorischen Kraft des Bunsen'schen Elementes. Der innere Widerstand war dem dieses Elements gleich. Der allgemeineren Verwendung dieses Elements steht der zu hohe Preis der rohen Chromsäure entgegen. Eine schon von Bunsen (2) angegebene Combination, welche aus Zink

Galvanische Ketten.

(1) Sill. Am. J. [3] **I**, 247. — (2) Diese neue Combination ist nur aus einer Mittheilung von Roscoe (Rep. Br. Ass. 1870, 47; Am. Chemist **I**, 209) bekannt, worin deren elektromotorische Kraft als im Verhältnifs von 25 : 18 zu derjenigen des Grove'schen Elements stehend angegeben wird. Sie kann, heifst es dort weiter, eine sehr beträchtliche Zeit „without serious diminution of the strength of the current" gebraucht werden.

Galvanische Ketten.

und Kohle in einer Lösung von Chromsäure in verdünnter Schwefelsäure besteht, versuchte Sharples ebenfalls, in einem kleinen Becher, wo gleiche Flächen von Zink und Kohle einander gegenüberstanden. Die elektromotorische Kraft war = 2 Daniell oder = 1·2 des gewöhnlichen Bunsen'schen Elements; aber der Strom war nicht sehr constant und die Chromsäure griff das Zink stark an. — Die Anwendung von Braunstein in Salpetersäure in der Thonzelle des Bunsen'schen Bechers gab schwächliche Resultate. Stromstärke = 1·43 Daniell. Strom unstetig und nach einiger Zeit von Salpetrigsäure-Dämpfen begleitet.

Auch F. Le Blanc (1) hat die innere Flüssigkeit des Bunsen'schen Elements durch andere zu ersetzen gesucht und gefunden, dafs 1) die Anwendung von wässeriger Salzsäure allein keine andere Wirkung hervorbringt, als wenn man Schwefelsäure allein anwenden würde; 2) dafs die Anwendung des Königswassers, oder noch besser die eines Gemisches von Braunsteinstückchen und Salzsäure (welche Chlor entwickelt), sehr starke elektromotorische Kräfte liefert; 3) dafs saures chroms. Kali mit Schwefelsäure geringere Energie ergibt, als das Bunsen'sche Element mit Salpetersäure und sich vor diesem nur durch die Abwesenheit der Säuredämpfe auszeichnet; 4) dafs Chlorsäure selbst in verdünnter Lösung bedeutende, mit der Concentration wachsende Effecte giebt.

Foure (2) vermeidet die Anwendung der Thonzelle in demselben Element, indem Er der Kohle die Gestalt einer Flasche gibt, die mit concentrirter Salpetersäure beinahe angefüllt und dann zur Vermeidung der Dämpfe verstöpselt wird. Zwischen dieser Flasche und dem Zinkcylinder befindet sich die verdünnte Schwefelsäure.

(1) Compt. rend. **73**, 904; Instit. 1871, 126. — (2) Dingl. pol. J. **199**, 132 aus Engineer 1870, Oct., 239.

Galvanische Ketten.

W. Thomson (1) beschreibt eine neue Einrichtung der Daniell'schen *Batterie*, welche den Gebrauch einer Thonzelle vermeidet und die beiden Flüssigkeiten durch das spec. Gewicht von einander getrennt erhält.

Vielleicht noch praktischer für den Gebrauch dürfte die auf ähnlichem Princip beruhende Einrichtung dieser Batterie sein, welche L. Kohlfürst (2) ihr gegeben hat.

Eine namentlich für physikalische Kabinette u. s. w. geeignete Taucherbatterie von Zink und Kohle in Chromsäurelösung empfehlen Keiser und Schmidt (3) in Berlin.

M. Boumans (4) hat das Leclanché'sche Element so modificirt, dafs es 1 bis 2 Jahre lang unausgesetzt brauchbar bleibt und leicht gereinigt und frisch gefüllt werden kann.

E. Priwoznik (5) fand nach 5tägigem unausgesetztem Gebrauch einer Leclanché'schen Kette (6) in deren Bechern Krystalle von Chlorzinkammon, $ZnCl_2(H_3N)_2$. Diefs entspricht folgendem chemischem Procefs in der Kette :



$$2 H_4NCl + Zn + 2 MnO_2 = 2 H_3N + ZnCl_2 + Mn_2O_3 + H_2O.$$

Das Auftreten von freiem Ammoniak beweist, dafs die chemische Verbindung desselben mit dem Chlorzink nur langsam und erst dann erfolgt, wenn beide in gröfserer Menge vorhanden sind. Dieser Procefs bedingt die von Leclanché und J. Müller (6) beobachtete Abnahme der Wirksamkeit der Kette, welche selbst bei amalgamirtem Zink nicht ausbleibt. Oefterer Zusatz von verdünnter Salzsäure bis zur Neutralisation des freien Ammoniaks

(1) Lond. R. Soc. Proc. **19**, 253; Phil. Mag. [4] **41**, 538. — (2) Dingl. pol. J. **200**, 103; aus den techn. Blättern 1871, 79. — (3) Dingl. pol. J. **201**, 397. — (4) Dingl. pol. J. **201**, 305; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 610. — (5) Pogg. Ann. **143**, 467. — (6) Jahresber. f. 1870, 151.

Galvanische Ketten.

verzögert die Krystallbildung und damit die Abnahme der Stromstärke.

J. H. Koosen (1) hat in dem Grove'schen Element die Salpetersäure durch eine Lösung von übermangans. Kali mit $^1/_{30}$ Schwefelsäure ersetzt und dabei eine Steigerung der elektromotorischen Kraft von 1·6 Daniell auf 2·0 Daniell erzielt (2). Um den Strom constant zu machen ist Zusatz von $^1/_{20}$ bis $^1/_{15}$ concentrirter Schwefelsäure nothwendig. Diese zersetzt das übermangans. Kali in Sauerstoff, welcher zum Zink geht, in Kali, welches mit Schwefelsäure verbunden in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und in Manganoxydhydrat, welches als schwarzes Pulver allmälig zu Boden sinkt. Da auf jedes galvanisch gelöste Atom Zink ein Atom Kali frei wird, so wird hier die doppelte Menge Schwefelsäure verbraucht, als in jeder anderen Batterie, deshalb ist ein so grofser Ueberschufs an Säure nöthig. Die für verschiedene Zwecke geeignetsten Constructionen der neuen Batterie werden genau beschrieben. Die Anwendung der Bunsen'schen Kohle statt des Platins in dieser Kette hat Koosen nicht als geeignet befunden.

C. Bohn (3) beschreibt eine Einrichtung zur bequemen Herstellung aller möglichen verschiedenen Combinationen einer gegebenen Anzahl von galvanischen Elementen.

Thermoketten.

A. v. Waltenhofen (4) berichtet über eine von F. Noë erfundene *Thermosäule* für Gas- oder Spiritusheizung und Luftkühlung oder Wasser- bez. Eiskühlung. Dieselbe übertrifft an Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit die Marcus'sche (5) bei Weitem. 20 ihrer Elemente mit Gasheizung durch Bunsen'sche Brenner ersetzen

(1) Pogg. Ann. **144**, 627. — (2) Die Anwendung übermangans. Salze hat schon Highton (siehe oben S. 126) sehr empfohlen. — (3) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **5**, 636. — (4) Pogg. Ann. **143**, 113; Dingl. pol. J. **200**, 10. — (5) Jahresber. f. 1865, 114

ein Bunsen'sches Element. Die Constanz, Dauerhaftigkeit und Transportfähigkeit sichern dieser Säule eine bedeutende technische Verwendung.

Thermoelektricität.

G. Gore (1) hat die *zwischen Metallen und Flüssigkeiten stattfindende thermoëlektrische Wirkung* untersucht. Eine auf 100° erwärmte und eine kalte Kupferplatte (2) wurden mit 2 durch ein Rohr communicirenden Portionen der betreffenden Flüssigkeit in Berührung gebracht und der entstehende elektrische Strom gemessen. Das heifse Kupfer wurde positiv gegen das kalte erregt in folgenden Flüssigkeiten, welche sämmtlich in verschiedenen Graden der Concentration untersucht wurden: Salzsäure, Blausäure, Borsäure, dreibasische Phosphorsäure; *schwache* Kupferchloridlösung, Kobaltchlorid, Chlormangan, Chromsäure, Chromchlorid, *schwache* Zinkvitriollösung, schwefels. Magnesia, Chlorkalk, salpeters. Strontian und Chlorstrontium, Chlorbaryum, *starke* salpeters. Natronlösung; Chlor- und Jodnatrium, kohlens. Natron und zweifach-bors. Natron, *starke* schwefels. Natronlösung, dreibasisch-phosphors. Natron, Chlorkalium, salpeters. und chlors. Kali, *starke* Chlor- und Jodkaliumlösung, kohlens., doppelt-kohlens. und doppelt-chroms. Kali; wässeriges Ammoniak, Salmiak, Cyankalium und Ferrocyankalium; essigs. Kali und Natron. — Negativ wurde das heifse Kupfer durch: Salpetersäure, Chlorsäure, Bromwasserstoffsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure; schwefels. Eisenoxydul; *starke* Kupferchloridlösung, Kupfervitriol; *starke* Zinkvitriollösung, *schwache* Lösungen von salpeters. Natron und Jodnatrium, von Brom- und Jodkalium, jods. Kali, Chromalaun, salpeters. Ammoniak; Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure. — Dafs in einer Anzahl von Lösungen die elektrische

(1) Lond. R. Soc. Proc. **10**, 324; N. Arch. ph. nat. **40**, 358. — (2) In einer früheren Arbeit (Jahresber. f. Physik von Zamminer f. 1857, 261) hat derselbe Autor Platinplatten in ähnlicher Weise untersucht.

Thermo-elektricität. Erregung durch höhere Concentration umgekehrt wird, hängt wahrscheinlich mit der verschiedenen chemischen Wirksamkeit zusammen, welche sich überhaupt mit der thermoelektrischen Wirkung complicirt. Es ist wahrscheinlich, dafs die positive Erregung des heifsen Kupfers in starken Säuren allein der chemischen Wirkung zuzuschreiben ist. Gore betrachtet bei allen diesen Versuchen das Resultat combinirt aus dem directen Einflufs der Wärme, welche das erhitzte Kupfer in sauren Flüssigkeiten negativ, in alkalischen positiv mache, und aus der chemischen Einwirkung, welche bisweilen die directe Wärmewirkung übertrifft und den Gesammteffect umkehrt. — Die Gegenwart der Luft ist von bedeutendem (chemischem) Einflufs. Von zwei ganz gleichen Kupferblechstreifen, welche verschieden tief eingetaucht wurden, wurde derjenige, welcher eine längere gemeinsame Begrenzungslinie mit Luft und Flüssigkeit darbot, in Cyankaliumlösung, verdünnter Salpeter- und Bromwasserstoffsäure, sowie in Boraxlösung elektronegativ gegen den anderen erregt. — Es folgt die Beschreibung einer thermoelektrischen Batterie von Flüssigkeiten. Zum Schlufs zeigt Gore, dafs die Ströme, welche durch die Reibung der Flüssigkeit an einer in ihrer eigenen Ebene rotirenden Polplatte erzeugt werden, in keinem directen Zusammenhang mit den in denselben Flüssigkeiten durch Erwärmung erzeugten stehe; sowie endlich, dafs die thermoelektrischen Eigenschaften aufser Zusammenhang mit dem elektromagnetischen Rotationsvermögen gewisser Flüssigkeiten stehen.

Elektrolyse. G. Quincke (1) hat eine neue physikalische Theorie der *Elektrolyse* und der *Elektricitätsleitung in Flüssigkeiten* aufgestellt. Vorausgesetzt wird, dafs jedem der beiden Theilmoleküle, aus dem das Gesammtmolekül eines Elektrolyten besteht, eine bestimmte Quantität freier Elektricität

(1) Pogg. Ann. **144**, 1, 161.

zukommt, welche für beide verschiedene Gröfse $\varepsilon$ bez. $\varepsilon'$ und beliebiges Vorzeichen haben kann. Dieselbe rührt her von der verschiedenen Anziehung, welche die verschiedenen das Molekül zusammensetzenden Atome auf die beiden elektrischen Fluida ausüben. Diese freien elektrischen Massen $\varepsilon$ und $\varepsilon'$ werden von den Kräften bewegt, welche die vorhandene freie Elektricität auf sie ausübt. Da die auf den einzelnen Molekülen befindlichen Electricitätsmengen sich nur langsam oder schwierig von einem Molekül zum andern begeben können, so werden die Elektricitätsmengen $\varepsilon$ und $\varepsilon'$ die Theilmoleküle (Jonen), an denen sie haften, mit sich fortziehen und wegen der Reibung gegen die umgebende Flüssigkeit werden beide sehr bald eine constante mittlere Geschwindigkeit annehmen. Die Kraft, womit zwei solche Theilmoleküle getrennt werden, kann proportional der mittleren relativen Geschwindigkeit beider gesetzt werden. Aus diesen Voraussetzungen ergibt eine Reihe einfacher mathematischer Schlüsse folgende Resultate: 1) Die Kraft, welche die Jonen desselben Elektrolyten zu trennen strebt, ist proportional der Stromdichtigkeit. 2) Dieselbe nimmt zu mit der elektromotorischen Kraft der angewandten Kette, ist umgekehrt proportional der Länge des elektrolysirten Flüssigkeitsfadens, aber unabhängig von dem Querschnitt desselben und der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit. 3) Die ausgeschiedenen Mengen der Jonen sind proportional der relativen mittleren Geschwindigkeit, mit der sich die Theilmoleküle in der Flüssigkeit aneinander vorbei bewegen. Nimmt man in Uebereinstimmung mit vielfachen Erfahrungen an, dafs diejenige Elektricitätsmenge, welche mit sogenannter metallischer Leitung, d. h. durch Uebergang von einem Molekül zum benachbarten den Elektrolyten durchströmt (1), verschwindend klein ist gegen

Elektrolyse.

(1) Ueber diese Art der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten liegt gleichzeitig eine Arbeit von P. A. Favre vor (Compt. rend. 73, 1463).

Elektrolyse. die von den materiellen Molekülen durch die Flüssigkeit mitgetragene Menge, so ergibt sich als Folge das Faraday'sche Gesetz, dafs die an den Elektroden in der Zeiteinheit abgeschiedene Anzahl von Aequivalenten (Theilmolekülen) ein Mafs für die Stromintensität ist. Dafs, wie es nun die Theorie weiter fordert, für flüssige Leiter auch das Ohm'sche Gesetz und der Kirchhoff'sche Satz über Stromverzweigung gilt, hat Quincke experimentell festgestellt. Die sich anschliefsenden Untersuchungen über die Vertheilung der freien Elektricität in elektrolytischen Leitern übergehend, sei nur noch einiger für die Chemie wichtiger Schlüsse gedacht. Aus dem ersten der oben mitgetheilten Sätze folgt, dafs es Stoffe geben kann, die für bestimmte Ströme Isolatoren sind, bei passender Vergröfserung der Stromdichtigkeit aber Leiter werden und eine Zersetzung erleiden. Diefs ist der Grund, warum beim Durchleiten des elektrischen Stroms durch Salzlösungen gewöhnlich nur eine Zersetzung des Salzes, aber nicht des Lösungsmittels beobachtet wird, indem die elektrischen Kräfte zwar genügen die Theilmoleküle des Salzes, aber nicht die des Lösungsmittels von einander zu trennen. Die Ansicht von Magnus (1), dafs in derselben wässerigen Salzlösung bald das Wasser zersetzt werde, bald nicht, welche schon von Hittorf (2) bekämpft worden ist, ist von Quincke durch neue Versuche entscheidend widerlegt worden. In einer Kupfervitriollösung, auf deren Verhalten Magnus Seine Behauptung gestützt hatte, wurden durch bedeutende locale Vermehrung der Stromdichtigkeit nur Blasen von absorbirter atmosphärischer Luft zur Entwickelung gebracht, von Wasserzersetzung aber keine Spur bemerkt. Auch in Kochsalzlösung zeigte sich im Inneren der Flüssigkeit in demselben Apparat keine Wasserzer-

(1) Jahresber. f. 1857, 53 und namentlich 55; Jahresber. f. Physik von Zamminer f. 1857, 243. — (2) Pogg. Ann. **106**, 348 bis 357; im Jahresber. f. 1859, 39 ist diese Arbeit nur erwähnt.

setzung. In Gefäfsen, wo Wasser über eine concentrirte Lösung der erwähnten Salze geschichtet war, wurde beim Durchleiten des Stroms eine Veränderung der Grenze von Wasser und Salzlösung wahrgenommen. — Die Anwendung der allgemeinen Sätze auf den einfachsten Fall eines geschmolzenen Salzes ergibt das interessante Resultat : Wird ein geschmolzenes Salz elektrolysirt, so ist auf dem Atomencomplex, der das eine Theilmolekül bildet, die freie Elektricitätsmenge $\varepsilon = +2$, auf dem Atomcomplex, der das andere Theilmolekül bildet, die freie Elektricitätsmenge $\varepsilon' = -2$ enthalten. Die Elektricitätsmenge $+2$ oder $-2$ ist gerade so grofs wie diejenige positive oder negative Elektricitätsmenge, welche durch den flüssigen Leiter in der einen oder anderen Richtung hindurchströmen mufs, um dieses eine Aequivalent Salz zu zersetzen. Diefs gilt für eine grofse Reihe von Verbindungen, bei denen die abgeschiedenen Theilmoleküle ein- oder mehrwerthig sein können, wobei es indessen vorläufig noch unentschieden bleibt, ob der Strom die Gesammtmoleküle, wie es meist der Fall zu sein scheint, nur in Theilmoleküle von einer gleichen Anzahl Verwandtschaftseinheiten spaltet. Quincke's Formeln zeigen ferner, dafs die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten mit der Concentration der Lösungen und mit der Temperatur zunimmt, sowie dafs unter Umständen ein Maximum eintreten kann. Sie lehren ferner in vollster Uebereinstimmung mit der Erfahrung, dafs die Mengen der an den Elektroden ausgeschiedenen Stoffe und auch das Verhältnifs dieser Mengen, wenn mehrere in derselben Flüssigkeit enthaltene chemische Verbindungen gleichzeitig zersetzt werden, unabhängig von der Stromdichtigkeit sein müssen. Eben so folgt, dafs in der Zeiteinheit eine verschiedene Anzahl von Theilmolekülen durch denselben Querschnitt zur Anode und Kathode geführt wird. Diese Anzahl ist proportional der Stromintensität und einer, jeder Flüssigkeit eigenthümlichen Constante, also unabhängig von der Stromdichtigkeit. Bei Elektrolyse.

Elektrolyse. den meisten Salzen führt das Durchleiten des elektrischen Stroms eine Abnahme der Concentration an beiden Elektroden herbei, woraus folgt, dafs die Theilmoleküle sich in entgegengesetzter Richtung bewegen und $\varepsilon$ und $\varepsilon'$ von entgegengesetztem Vorzeichen sind. Bei Lösungen von $J_2Cd$, $Cl_2Cd$, $Cl_2Zn$, $J_2Zn$ hat Hittorf (1) eine Concentration an der Anode beobachtet, woraus sich $\varepsilon$ und $\varepsilon'$ als von gleichem und zwar negativem Vorzeichen ergeben (2).

Th. Bloxam (3) hat den *Einflufs der Oberflächenreinheit auf die Elektrolyse* untersucht, indem Er die Zeit bestimmte, in welcher von einer und derselben Oberfläche bei verschiedenen Graden der Reinheit ein Cubikzoll Gas aus gesäuertem Wasser entwickelt wurde. Ein Platinstreif in Verbindung mit Zink bedurfte hierzu im neuen Zustand 22 Minuten, mit heifser Schwefelsäure gereinigt und abgespült 14 Minuten, einmal durch die Finger gezogen 28 Minuten, darauf wieder in einer Bunsen'schen Flamme geglüht 15 Minuten. Ein Kupferstreifen in derselben Verbindung bedurfte in Salpetersäure gereinigt 21 Minuten, durch die Finger gezogen $28^1/_2$ Minuten, durch Erhitzen an der Luft oxydirt 10 Minuten. Das Oxydiren wirkt wie es scheint mechanisch, wie das Platinisiren des Silbers. Dieses letztere lieferte den Cubikzoll Wasserstoff im neuen Zustand, wie durch Schwefelsäure gereinigt in $2^1/_4$ Minuten, durch die Finger gezogen in 3. Rauh gemachte Platinoberflächen lieferten ihr Quantum im Durchschnitt in $^2/_3$ der Zeit, welche glatte bedurften. — Ein Smee'sches Element gab im gewöhnlichen Zustand eine Galvanometerablenkung von 52°, nachdem die negative (platinisirte Silber-) Platte gereinigt war 57°, dieselbe durch die Finger verunreinigt 48°, nach Wegnahme des Platinüberzugs 50°. Die

(1) Pogg. Ann. **106**, 542 bis 555. — (2) Bezüglich der Concentrationsverhältnisse an den Elektroden vgl. auch d'Almeida's und Bourgoin's Resultate Jahresber. f. 1870, 154. — (3) Chem. News **24**, 123.

Reinigung war also gleichbedeutend mit einer Verminderung des inneren Widerstands. — In einem Voltameter, das in 2 Minuten 1 Cubikzoll Knallgas lieferte, wurde nach Reinigung der Platinplatten in heifser Schwefelsäure dasselbe Quantum in $1^1/_4$ Minuten erzeugt. Elektrolyse.

P. A. Favre veröffentlicht die Resultate Seiner in den letzten zwei Jahren fortgesetzten (1) Untersuchungen über die *Wärmevorgänge bei der Elektrolyse.* Mit Benutzung seines früher beschriebenen Apparats hat Er zunächst (2) eine Reihe von neuen Säulencombinationen auf ihre Volta'sche Energie (3) untersucht. Das Smee'sche Element, dessen Volta-Energie schon früher zu 14500 cal bestimmt worden war, diente zum Vergleich. Das Grove'sche Element, worin die gewöhnliche Salpetersäure durch rauchende ersetzt war, gab $E = 49847$ cal. Das Element mit Mischung von Uebermangansäure und Schwefelsäure gab $E = 39234$. Das Element mit unterchloriger Säure $E = 50806$. Ein Element, dessen einen Pol eine mit Wasserstoff legirte Palladiumplatte, in verdünnte Schwefelsäure eingetaucht, bildet, während der andere aus einer in Kupfervitriol getauchten Platinplatte besteht, ergab $E = 4000$ ungefähr. Den Schlufs der zweiten citirten Mittheilung bildet eine Zusammenstellung der Ergebnisse bei der Elektrolyse der hauptsächlichsten Sauerstoffsäuren. Wie weit die Genauigkeit dieser calorimetrischen Untersuchungen geht, läfst sich am besten aus folgender kleinen Tabelle ersehen, deren erste Columne I die direct bestimmte Energie der Säuren (in der Säule) enthält, während die zweite II berechnet ist aus der bei der Elektrolyse im gewöhn-

(1) Jahresber. f. 1866, 88; f. 1868, 91. — (2) Compt. rend. 73, 890, 936. — (3) Unter Volta'scher Energie versteht Favre die erhaltene Wärmemenge, welche dem Schliefsungskreis mitgetheilt werden kann. Sie hängt ab von der Natur und Zahl der Elemente und kann aufserhalb des Schliefsungskreises zu Arbeitsleistung u. s. w. verwandt werden.

Elektrolyse. lichen Voltameter von der Säure aufgenommenen Wärmemenge, die dritte III aus der analogen Gröfse bei Anwendung des durch eine poröse Scheidewand getheilten Voltameters :

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Chromsäure . . . . . . . | 30225 | 31279 | 34176 |
| Uebermangansäure . . . . | 39234 | 42617 | 45304 |
| Rauchende Salpetersäure . . | 49848 | 52822 | 47646 |
| Concentrirte Salpetersäure . | 46447 | 46786 | 44190 |
| Unterchlorige Säure . . . | 50807 | 55754 | 51908. |

Eine neue Untersuchung der Wasserstoffsäuren (1) in dem durch poröse Wand getheilten Voltameter ergab mit der nöthigen Rücksicht auf die Aggregatzustände, in welchen Chlor, Brom und Jod sich befinden, indem sie ihre betreffenden Säuren bilden, für die thermische Synthese der aus den gasförmigen Elementen gebildeten gasförmigen Säuren :

ClH : 17346 cal; BrH : 7108 cal; JH : — 3629 cal.

Die Differenz der beiden ersteren Zahlen ist derjenigen der beiden letzten nahezu gleich. Wird in dem Smee'schen Element die Schwefelsäure durch eine der obigen Säuren ersetzt, so wird deren Voltaische Energie bei Anwendung von :

ClH : 16738 cal; BrH : 14967 cal; JH : 14584 cal.

Die Oxyde und Sulfate der Alkalien (2) können durch Säulen von geringerer Energie zerlegt werden, als eigentlich bei der Bildung dieser Oxyde und Salze aus ihren Bestandtheilen frei wird, weil die Energie der Säule durch diejenige verstärkt wird, welche die Oxydation des Metalls selbst in's Spiel setzt. Diese Oxydation ist eine *synelektrolytische Erscheinung*, d. h. eine solche, welche mit und während der Elektrolyse stattfindet. Die Wärmemenge,

(1) Compt. rend. **73**, 971. — (2) Compt. rend. **73**, 767, 1086.

welche der Säule durch ein der Elektrolyse unterworfenes Alkali entzogen wird, ist bei allen Alkalien dieselbe, wie die in Tabellenform mitgetheilten Versuchsresultate ergeben. Diese Wärmemenge (bei den Oxydlösungen im Mittel gegen 50·000 cal) besteht aus zwei Theilen, der Verbindungswärme des Wassers = 34500 cal und derjenigen Wärmemenge von etwas über 14000 cal, welche frei wird, indem die in Freiheit gesetzten Constituenten des Wassers aus dem activen in den gewöhnlichen Zustand übergehen, was nach der Elektrolyse (*metaëlektrolytisch*) stattfindet. Bei den Salzen verhält es sich ganz analog. Wenn man bei ihrer Elektrolyse das Voltameter durch eine poröse Scheidewand theilt und dadurch die Wiederverbindung von Säure und Basis hindert, so wird die entwickelte Wärmemenge um deren Verbindungswärme kleiner und im Durchschnitt wieder = 14000 cal. — Wurde die sofortige Wiederbildung des Oxyds dadurch verhindert, daſs Quecksilber in eine poröse Zelle gefüllt, diese in die Lösung gestellt und mit einer den positiven Pol bildenden Platinplatte umgeben wurde, so daſs sich an der negativen Quecksilberoberfläche sogleich das Metall amalgamiren konnte, so trat eine Zersetzung energisch erst dann ein, wenn die Energie der Säule bedeutend vermehrt wurde. Eine sehr schwache, langsame Zersetzung wird schon vorher bemerklich, weil das amalgamirte Metall sich doch allmälig oxydirt; aus demselben Grunde tritt auch die volle Zersetzungsthätigkeit der verstärkten Säule schon bei einer etwas geringeren als der theoretisch nöthigen Energie auf. — Die Untersuchung(1) von: Essigsäure, essigs. Zinkoxyd, Ameisensäure, ameisens. Kupferoxyd, Oxalsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäuremonohydrat, wässeriger Phosphorsäure veranlaſst Favre zu folgenden Schluſsfolgerungen: Wenn die Elektrolyse schwierig ist, wie die der Essigsäure, und wenn die Volta- Elektrolyse.

(1) Compt. rend. **72**, 1085.

Elektrolyse. Energie der Säule gering ist, so scheinen die Reactionen, die sich gewöhnlich *nach* der eigentlichen elektrolytischen Reaction vollziehen und eine nicht auf den Schliefsungskreis übertragbare Wärme erzeugen, nach einer Verschmelzung mit jener Energie zu streben. Wenn man diese zunehmen läfst, indem man die Zahl der Elemente vermehrt, so dafs sie die ganze zur Elektrolyse nothwendige Wärme zu liefern vermögen, so scheint umgekehrt ihre Energie immer weniger durch die Wärmeerzeugung derjenigen Reactionen verstärkt zu werden, die sich am leichtesten mit der eigentlichen elektrolytischen Reaction zu verschmelzen streben. Dieser Umstand macht die Scheidung der erzeugten Wärmemengen in übertragbare und nicht übertragbare oft sehr schwierig. Bei der Elektrolyse von schwefels. Zink- und Kupferoxyd und salpeters. Kupferoxyd im Voltameter fand Favre (1) folgende Wärmemengen, die der Säule entzogen wurden :

$SO_4Zn$ : 65510 cal; $SO_4Cu$ : 39415 cal; $NO_6Cu$ : 37770 cal.

Werden gemischte Salzlösungen der Elektrolyse unterworfen, so treten sehr verschiedene Resultate auf, je nach dem Mengungsverhältnifs, der Voltaischen Energie der Säule, dem elektrolytischen Widerstand der Salze und dem mehr oder weniger raschen Gang der Operation. Schwefelsäurehydrat verhält sich wie ein Salz, Wasserstoffsulfat $= SO_4H$, und sein allmäliges Auftreten bei der Elektrolyse von Kupfer- oder Zinksulfat beeinflufst deshalb in steigendem Maafse die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung. Die Voltameter, in welchen der durch Zersetzung von Brom- oder Jodwasserstoffsäure entstehende Wasserstoff sich vollständig wieder mit dem in den Säuren aufgelösten freien Brom oder Jod zu Säure verbindet, sind nach Favre (2) die einzigen, worin die zur Zersetzung verbrauchten und bei der Wiedervereinigung frei werdenden

(1) Compt. rend. **73**, 1186. — (2) Compt. rend. **73**, 1258.

Wärmemengen einander gleich sind. Bei der Elektrolyse von Kupfersulfat zwischen Kupferplatten ist dieſs nicht der Fall, sondern das Voltameter absorbirt eine gewisse nicht übertragbare Wärmemenge, welche wieder wahrscheinlich dazu verbraucht wird, um das abgeschiedene Kupfer aus demjenigen besonderen Zustande, in welchen es sich in seinem Salz befindet, in den gewöhnlichen zu versetzen. Wiederholt man den zuerst mit gewalzten Kupferplatten angestellten Versuch dann mit den galvanisch bekupferten, so zeigt sich, daſs das Kupfer im gewalzten Zustand eine gewisse Wärmemenge weniger besitzt, als das galvanisch niedergeschlagene. — Wegen der zahlreichen besonderen Resultate muſs auf die Originalmittheilungen verwiesen werden.

Elektrocapillarwirkungen. Chemosmose.

O. Loew (1) glaubt die von Becquerel mit dem Namen *elektrocapillare* belegten *Erscheinungen* auch ohne Annahme elektrischer Ströme erklären und mit dem Namen *Chemosmose* belegen zu können. Durch folgende Versuche beweist er, daſs auch ohne Anwendung einer Membran solche Erscheinungen herbeigeführt werden können. Versenkt man einen Kupfervitriolkrystall in concentrirte Einfach-Schwefelkaliumlösung, so überzieht er sich zuerst mit einer schwarzen Schwefelkupferkruste, dann aber sieht man von ihm eine dunkelgelbe Schicht aufsteigen, die allmählich die ganze Flüssigkeit färbt und die Bildung von Zweifach-Schwefelkalium anzeigt. Nach 12-stündigem Liegen zeigte der herausgenommene und gewaschene Klumpen unter der schwarzen Kruste metallisches Kupfer ohne eine Spur unzersetzten Kupfervitriols. Bei Anwendung von Silbernitrat in derselben Lösung findet man nach 24 Stunden unter der Schwefelsilberkruste nur ganz geringe Spuren metallischen Silbers, im Innern aber das unzersetzte Salz. Nimmt man Kalilauge als Flüssigkeit, so ergiebt sich im

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 271; Chem. Centr. 1871, 728.

Chemosmose.

ersten Falle ein lockeres Gemenge von schwarzem Oxyd und Hydrat, nebst einer blauen Lösung von Kupferoxyd und Kali, während im letzteren unter der dünnen Schicht von Silberoxyd das ursprüngliche Salz vollständig erhalten ist. — Die zuerst gebildete Kruste wirkt in allen diesen Fällen wie eine Membran, durch deren Molekularlücken die Chemosmose stattfindet. Die Schwefelkupferkruste habe gröfsere Molekularlücken als die Schwefelsilberkruste, weil das Kupfervitriol Krystallwasser enthalte, das bei der Anlagerung von Schwefelkupfer an der Stelle der Gruppe $SO_4Cu$ flüssig werde und daher eine Lücke zwischen den Schwefelmetallmolekülen lasse. Sind diese Lücken zu klein, um ein ganzes Schwefelkaliummolekül durchzulassen, so trete das Kalium an die $SO_4$-Gruppe, das Kupfer metallisch abscheidend, während der mit dem Kalium vorher verbundene Schwefel aufserhalb der Kruste bleibe und Kaliumbisulfid bilde. Bei dem ohne Krystallwasser krystallisirenden Silbernitrat seien die Molekularlücken, wenn überhaupt vorhanden, zu klein, um jene Wirkung in einiger Ausdehnung zu gestatten. — Bei den Versuchen mit Kalilauge wird im ersten Falle durch zuerst eintretende Bildung von Kupferoxydhydrat eine totale Verschiebung der Moleküle und die völlige Durchdringung und normale Umsetzung eingeleitet. Beim Silbernitrat bildet sich kein Hydrat, sondern gleich fest anliegendes, das Innere schützendes Oxyd. Die osmotischen Functionen der organischen Zellen lassen sich vielleicht auf ähnliche Vorgänge zurückführen.

Fortführung durch elektrische Entladung.

Becquerel (1) (der Vater) hat die *Fortführung von Salzen durch elektrische Entladungen* untersucht. Das Platintischchen des Ausladers war mit einem in Schwefeleisenlösung getränkten Papierstreif bedeckt und mit einer kleinen Messingkugel verbunden, die dem Conductor einer Elektrisirmaschine gegenüber stand. Die 1 bis 2 cm über

(1) Compt. rend. 72, 800.

ihm befindliche, mit dem Erdboden in Verbindung gesetzte Platinkugel war mit einem in Kaliumeisencyanür getauchten Papier umgeben. Sobald die Maschine in Thätigkeit gesetzt wurde, erschien allmählich auf dem mit Schwefeleisen getränkten Papier ein blauer Fleck, welcher anzeigte, dafs die negative Elektricität nach der positiven Seite hin Kaliumeisencyanür mitgeführt hatte, ohne dafs die in umgekehrter Richtung wandernde positive Elektricität Schwefeleisen mitgenommen hätte. Wurde die Entladung in umgekehrter Richtung vorgenommen, so erschien auf keinen von beiden Papieren ein Fleck, woraus ersichtlich ist, dafs das erstere Salz *nur* durch die negative, das Schwefeleisen durch keine von beiden Elektricitäten fortgeführt wird. Folgende Stoffe werden nur von der negativen zur positiven Elektrode und *nicht* in umgekehrter Richtung fortgeführt: Kaliumeisencyanür, saures chroms. Kali, Chlorbaryum, Chlornatrium, Chlorkalium, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salmiak, Eisenchlorür. (Die rauchenden Säuren konnten begreiflicherweise nicht nach dieser Methode untersucht werden.) Nach *keiner* Richtung hin werden fortgeführt: Chlorkobalt, Platinchlorür, salpeters. Silberoxyd, Aetzkali, schwefels. Kali u. a. m. — Becquerel hat an diese Arbeit eine umfangreichere zweite (1) angeknüpft über den *Einflufs der elektrischen Entladungen auf vegetabilische Gewebe*, namentlich auf Blumenblätter. Aus der Gesammtheit Seiner Beobachtungen geht hervor, dafs die Elektricität ebenso wie die Wärme die gefärbten Pflanzengewebe nur durch mechanische Wirksamkeit, d. h. durch Zerreifsung der Zellenhaut und Entleerung ihres Inhaltes verändert.

Fortführung durch elektrische Entladung.

---

(1) Compt. rend. 72, 65, 802, 1845; Instit. 1871, 33, 182.

Magnetisch-chemische Untersuchungen.

H. W. Dove (1) hat nachgewiesen, dafs *alle Quarzarten diamagnetisch* sind und dafs scheinbare Ausnahmen nur bei solchen Platten vorkommen, welche noch zum Theil von der natürlichen rauhen Oberfläche begrenzt sind, auf der sich magnetisirbare Substanzen von Natur oder beim Schleifen der anderen Flächen zurückgeblieben festsetzen können.

Durch eine Arbeit von A. de la Rive und E. Sarasin (2) sind die im vorigen Jahre von verschiedenen Beobachtern (3) verfolgten *Wirkungen des Magnetismus auf die elektrische Entladung* in verdünnten Gasen auf rein physikalische Ursachen zurückgeführt worden und somit ein weiterer Bericht darüber an dieser Stelle nicht mehr zweckentsprechend.

---

Optisch-chemische Untersuchungen. Körperfarben.

Zur Erklärung der Farben, welche durch Mischung verschiedenfarbiger Pigmente entstehen, hat W. Stein (4) unter dem Titel *Theorie der Körperfarben* und unter Annahme der ponderabelen Moleküle als Träger der Lichtschwingungen eine für technische Zwecke dienliche Zusammenordnung verschiedener hierüber beobachteter Thatsachen unter einige allgemeinere Gesichtspunkte gegeben.

A. Forster (5) hat die *schwarzen Bergkrystalle* (Morionen), von denen im August 1868 eine so reiche Ausbeute in der Krystallhöhle am Tiefengletscher im Canton Uri gemacht worden ist, in höchst eingehender Weise auf ihre

(1) Berl. Acad. Ber. 1871, 148. — (2) N. Arch. ph. nat. **41**, 5; Ann. chim. phys. [4] **22**, 181; Compt. rend. **72**, 750; Phil. Mag. [4] **42**, 211. — (3) Jahresber. f. 1870, 178. — (4) J. pr. Chem. [2] **4**, 276; Pogg. Ann. **144**, 260; Chem. Centr. 1871, 730; Dingl. pol. J. **202**, 544. — (5) Mitth. d. Berner naturforsch. Ges. 1871; Pogg. Ann. **143**, 173; im Ausz. Jahrb. d. Schweizer Alpenclubs **7**, 415.

physikalischen Eigenschaften und namentlich auf ihre Farbe untersucht. Die Resultate sind folgende : Die Brechungsquotienten des Rauchquarzes senkrecht zur Achse sind für den ordentlichen Strahl = 1·54417, für den aufserordentlichen = 1·55333, fast identisch mit den von Rudberg (1) für Bergkrystall gefundenen. Die Dichte war = 2·6503, auch mit älteren Bestimmungen des wasserhellen Bergkrystalls übereinstimmend. Diese drei Zahlen werden nach Entfärbung des Krystalls durch starke Hitze nicht geändert. Die Färbung des Rauchquarzes ist durch einen organischen kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Körper bedingt, welcher in mehr oder minder regelmäfsigen, die hexagonale Structur hervortretenlassenden Figuren angeordnet ist. Dieser organische Körper wird durch Erhitzen zersetzt und liefert unter den Producten der trockenen Destillation in einer Wasserstoffatmosphäre kohlens. Ammoniak. Körperfarben.

Nach C. A. Seely (2) sind die *Metalle nur scheinbar farblos,* weil sie wegen ihrer grofsen Undurchsichtigkeit alles auffallende Licht in ihren oberflächlichsten Schichten vollständig reflectiren, in der That aber Farbstoffe, welche noch stärker tingirend sind, als Anilinfarben, Berlinerblau, Indigo, Carmin u. a. m., die im festen Zustand auf glatten Flächen einen metallischen Glanz und Bronzefarbe, annähernd complementär zu ihrer Farbe im durchgehenden Licht haben. Solche Stoffe in Lösung zeigen wahrscheinlich im reflectirten Licht nur deshalb nicht die Complementärfarbe zur durchgegangenen, weil der gröfste Theil des reflectirten Lichtes nicht an der Oberfläche, sondern im Inneren der Lösung seinen Ursprung hat, also einen Theil der Flüssigkeit durchdringen und dadurch die Durchgangsfarbe annehmen mufs. Je concentrirter die Lösung ist, desto mehr nähert sich die Farbe des reflectirten Lichtes

(1) Pogg. Ann. **14**, 45. — (2) Chem. News **24**, 223.

Körperfarben.

der complementären des durchgegangenen. Die Stichhaltigkeit dieser Ansicht mufs sich entscheiden, wenn es gelingt, Lösungsmittel für Metalle zu finden, welche nicht chemisch auf sie wirken. Wasserfreies flüssiges Ammoniak ist ein solches für einige Metalle (1). Wird zu den silberweifsen Alkalimetallen dieses Lösungsmittel allmählich zugesetzt, so macht die Weifse einer Kupferröthe und dann dem Blau des durchgehenden Lichtes Platz. Denselben Farbenwechsel zeigt Anilinblau bei Behandlung mit Alkohol.

E. J. Houston (2) hat den *Farbenwechsel durch Erhitzung*, welchen viele chemische Verbindungen zeigen, näher erforscht. Folgende bemerkenswerthe Regel wurde gefunden : In allen Fällen, wo die natürliche Farbe eines im pulverförmigen Zustand erhitzten Körpers bei Ausschlufs jeder chemischen Veränderung (wozu auch Verlust von hygroskopischem oder Krystallwasser zu rechnen sind) sich mit zunehmender Temperatur ändert und bei abnehmender dieselben Aenderungen rückwärts bis zur ursprünglichen durchläuft, geht der Wechsel in der Weise vor sich, dafs die Zuführung von Wärme die Farbe in der Richtung nach dem rothen, die Entziehung von Wärme sie nach dem stärker brechbaren Ende hin verschiebt. Besonders empfindlich sind folgende nach der Stellung ihrer Farben im Spectrum geordnete Substanzen : *Rothe* : *Ferrocyankupfer*, Farbe mahagonibraun, wird durch Erhitzung bräunlichschwarz, die ursprüngliche Farbe kehrt bei Abkühlung langsam zurück; *Schwefelantimon* (Kermes) bräunlichroth, wird dunkler rothbraun; *wasserfreies Eisenoxyduloxyd* bräunlich-roth wird dunkel-roth, braun, schwarz-braun und beinahe schwarz bei einer noch weit unter Rothglühhitze liegenden Temperatur; *Halbjodkupfer* dunkelroth, bei ganz mäfsiger Hitze wird es dunkler roth, später

(1) Jahresber. f. 1870, 302. — (2) Chem. News **24**, 177, 188; Bull. soc. chim. [2] **16**, 228.

bräunlich-roth, braun, schwarz-braun und endlich beinahe schwarz; abgekühlt nimmt es äufserst schnell die ursprüngliche Farbe wieder an; *Schwefelquecksilber* (Zinnober) zinnober-roth, wird dunkler bis bräunlich-roth; *basisch-chroms. Bleioxyd* roth, wird rasch dunkel-roth; *Mennige* roth, wird bald dunkel-roth; *saures-chroms. Kali* roth, wird dunkelroth (am besten beim Erhitzen eines kleinen Krystalls zu beobachten). *Orange : Zweifach-Schwefelarsen* (Realgar), im pulverisirten Zustand orange-roth, wird roth, dunkel-roth und braun; kehrt rasch zurück; *Quecksilberoxyd* orangegelbes Pulver, wird roth, dunkel-roth, bräunlich-roth; *Jodblei*, orange, wird dunkler orange, orange-roth und roth; *oxals. Eisenoxyd* hell-orange, wird dunkler (hier kann wegen eintretender Zersetzung nur mäfsige Wärme angewandt werden). *Gelbe : Einfach-chroms. Bleioxyd* gelb-orange, wird orange-gelb, orange und orange-roth; *chroms. Baryt* gelb, wird orange-gelb; *Zweifach-Schwefelzinn* (Musivgold) bräunlich orange-gelb wird dunkelroth, fast schwarz; sehr empfindlich; *Dreifach-Schwefelarsen* (Auripigment) orangegelb, wird tief orange-gelb, gelb (1), orange-roth, roth. *Grüne : Halbjodsilber* grünlich-gelb, sehr empfindlich, wird erst orange-gelb, dann tief orange; *Halbjodquecksilber* gelblichgrün, noch empfindlicher als das Vorige, wird orange-grün, röthlich-orange, roth und bräunlich-roth in sehr rascher Folge. — Sehr viele andere Körper zeigen, nur weniger ausgezeichnet, dasselbe Verhalten. Blaue, indigofarbene und violette Körper sind nicht gefunden worden, welche im festen Zustand vor der Zersetzung eine verschiedene Farbeänderung zeigen. Dagegen wurde an zwei weifsen Körpern eine solche beobachtet : *Zinkoxyd* weifs, wird zuerst kaum merklich bläulich-weifs, grün und gelblich-grün, kehrt nicht ganz zum ursprünglichen Weifs zurück; *Zinnoxyd* weifs, wird erst blafs-grün, dann entschieden gelblich-grün

Körperfarben.

(1) Soll wahrscheinlich „orange“ heifsen.

Körperfarben.

und geht durch die ganze Farbenscala bis orange und röthlich-orange, kehrt aber abgekühlt nur bis zu grünlich-weiſs zurück. — In Lösungen sind die Körper empfindlicher als im festen Zustand. In wässeriger Lösung wurden untersucht : *Rothe : Rosanilin* entschieden roth, wird bei Siedehitze bedeutend dunkler; *Blauholzabsud* tief-roth wird dunkler; *Chlorkobalt* blaſsroth, wird dunkler-fleischroth; *anderthalb-schwefelsaures Eisenoxyd* hell-roth, wird roth-braun. *Orange : Chromsäure* röthlich-orange, wird röther-orange; *saures chroms. Ammoniak* orange-roth, wird rein-roth; *Eisenoxyduloxyd* schwache Lösung orange-roth, sehr empfindlich, wird roth und roth-braun; *doppelt-chroms. Kali* orange-roth, wird roth. *Gelbe : Anderthalb-salpeters. Eisenoxyd* braun-gelb, wird roth-braun. *Grüne : Ferrocyankalium* gelblich-grün, wird gelb; *chroms. Kali* gelblich-grün, wird gelb; *salpeters. Nickeloxydul* blaſs-grün, wird blaſs grün-gelb; *schwefels. Nickeloxydul* grün, wird gelb-grün. *Blaue : Kupferchlorid* schwache Lösung blau-grün, wird entschieden grün-gelb; sehr empfindlich, die Farbe bei Abkühlung rasch zurückkehrend; *Kupfervitriol* entschieden blau, wird beim Siedepunkt entschieden grün und nimmt bei Entfernung der Wärmequelle rasch die erste Farbe wieder an. *Violette : Nickeloxydul-Ammoniak* violett-blau, wird hellblau. *Lackmuslösung* violett, wird indigoblau. — Die durch Temperaturerniedrigung hervorgerufenen Farbenwechsel waren ausnahmslos nach dem violetten Ende des Spectrums hin gerichtet. *Zinnober* wurde glänzender roth; *Zweifach-Schwefelzinn* bräunlich-orange-gelb, wird heller braun-gelb; *drittel-schwefels. Quecksilberoxyd* gelb, wird grüngelb; *Jodblei* orange, wird hellorange; *chroms. Bleioxyd* gelb-orange, wird grünlich-gelb. Andere Körper zeigten keine Aenderung, da offenbar die angewandten Mittel zur Temperaturerniedrigung nicht ausreichten. — Wässerige Lösungen konnten begreiflicherweise nicht bei sehr tiefer Temperatur beobachtet werden. Entschiedene Resultate zeigten nur Lösungen von : *Kupfervitriol* rein-blau, wird durch Kälte tiefer blau;

*Ferrocyankalium*, gesättigte Lösung fast rein gelb, wird schwach grünlich; *Kupferchlorid* bläulich-grün, wird blaugrün; *Eisenchlorid* orange-gelb, wird gelber; *anderthalb-salpeters. Eisenoxyd* orange-gelb, verhält sich wie das Vorige. In ätherischer Lösung durch Verdampfung von Schwefelkohlenstoff abgekühlt wechselte Kupferchlorid die Farbe von gelblich-grün zu reinem Grün. — Houston versucht auch eine Erklärung dieser Erscheinungen, welcher indessen von physikalischer Seite erhebliche Einwürfe entgegenstehen.

Von L. Ditscheiner (1) liegen neue Bestimmungen von *Lichtwellenlängen* für sehr zahlreiche Fraunhofer'sche Linien vor, die theilweise ältere Bestimmungen Desselben (2) verbessern. Brechung und Dispersion.

Als Resultat einer Untersuchung über den *Einfluſs der Wärme auf die Lichtbrechung* in festen Körpern fand J. Stefan (3), daſs Steinsalz und Sylvin alle bisher untersuchten Körper in Bezug auf die Empfindlichkeit ihrer Brechungsquotienten gegen Temperaturänderungen weit überragen. Ob zwischen dieser Eigenschaft und der groſsen Diathermansie dieser beiden Körper ein Zusammenhang stattfindet, ist noch nicht ergründet.

Blaserna (4) machte die Beobachtung, daſs die *Temperaturerhöhung der Prismen* eine Verschiebung der durch sie gesehenen Spectrallinien bewirkt, welche bei Anwendung eines Flintglasprisma's von $60^0$ brechender Kante für die Natriumlinie D drei Secunden pro Centigrad betrug.

L. Schönn (5) empfiehlt die ausschlieſsliche Anwendung von *Cylinderlinsen* für Spectralbeobachtungen.

H. Fleck (6) hat die Anwendung des Spectralapparates dadurch sehr erleichtert, daſs Er einen schwach gekrümm-

(1) Wien. Acad. Ber. **63**, 565. — (2) Jahresber. f. 1865, 85. — (3) Wien. Acad. Ber. **63**, 223; Instit. 1871, 100. — (4) N. Arch. ph. nat. **41**, 429; Pogg. Ann. **143**, 653. — (5) Pogg. Ann. **144**, 334. — (6) J. pr. Chem. [2] **3**, 352.

Brechung und Dispersion.

ten versilberten Hohlspiegel als *Reflector hinter dem Spectralapparat* so aufstellte, daſs das Prisma nahezu den Brennpunkt desselben einnahm. Es konnte dann die Flamme, in welcher die betreffenden Substanzen glühten, sowie die Vergleichsflamme in unmittelbarer Nähe des Beobachters angebracht und leicht gehandhabt werden, während ihr durch den Hohlspiegel reflectirtes verstärktes Bild durch das Prisma beobachtet wurde. Gewisse auffallende Erscheinungen, welche Fleck mittelst dieses Apparates an Chlorcalciumperlen beobachtete, gaben Anregung zu der nachfolgend besprochenen Arbeit.

Das *Calciumspectrum*, welches auftritt, wenn man an einem Platindraht Chlorcalcium in eine Wasserstoffflamme bringt, enthält nach R. Blochmann (1) folgende Streifen und Linien :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 carminrothen Streifen | von | 5·3 | bis | 5·5 | breit |
| 3 rothe Streifen | „ | 5·7 | „ | 6·1 | „ |
| 1 orangenen Streifen | „ | 6·25 | „ | 6·45 | „ |
| 1 orangegelbe Linie | „ | 6·60 | an | | |
| die Natriumlinie | „ | 6·65 | bis | 6·75 | „ |
| 1 gelbgrüne Linie | „ | 6·9 | „ | 7·0 | „ |
| 1 grüne Linie | „ | 7·15 | „ | 7·25 | „ |
| 1 grünen Streifen | „ | 7·6 | „ | 7·9 | „ |
| 1 grünen Schein | „ | 7·2 | „ | 8·6 | „ |
| 1 violette Linie | „ | 15·0 | „ | 15·1 | „ |

Im Augenblick des Einbringens des Stoffs in die Flamme zeigt sich ein Aufblitzen, nach Blochmann veranlaſst durch von dem verdampfenden Wassergehalt emporgerissene und in eine höhere Temperatur als der Rest versetzte Kalktheilchen. In diesem Aufblitzen traten meist momentan zwischen 8 und 15 eine gröſsere Anzahl grüner (z. B. bei 9·6, 10·0, 10·3) und blauer (z. B. bei 12·5, 13·2, 13·8) Linien auf, die vermuthlich der höheren Temperatur,

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 282.

vielleicht aber auch einem unbekannten schwerer flüchtigen Grundstoff ihre Entstehung verdanken. Brechung und Dispersion.

J. L. Sirks (1) hat bei einer sehr zuverlässigen Untersuchung der *Brechung und Dispersion des Selens* gefunden, daſs dessen Dispersion sehr bedeutend ist. Das Dispersionsvermögen der Strahlen A bis C also die Gröſse $\frac{n_C - n_A}{n_A - 1}$ ist $6^1/_2$mal, $n_C - n_A$ selbst 14 mal gröſser als beim Schwefelkohlenstoff. Die Brechungsindices folgender Fraunhofer'schen Linien wurden bestimmt :

| | A | a | B | C | c | D |
|---|---|---|---|---|---|---|
| n = | 2·654 | 2·692 | 2·730 | 2·787 | 2·857 | 2·98. |

Die vier ersten Zahlen sind sehr genau (bis auf wenigstens 5 Einheiten der dritten Decimale), die beiden letzten weniger, da über die Linie D hinaus kein Licht mehr durch eine Selenschicht von 0·003 mm dringt.

W. Wernicke (2) hat nach der schon im vorigen Jahre von ihm beschriebenen Methode (3) die *Brechung und Dispersion in Jod-, Brom- und Chlor-Silber* untersucht. Die sehr dünnen Schichten der genannten Körper auf Glas wurden folgendermaſsen hergestellt. Zu der Martin-schen Silberlösung (4) wurde $^1/_{15}$ ihres Volumens der auch beim Vergolden gebrauchten Reductionsflüssigkeit (5) zugefügt und die zu belegende Platte von englischem Deckglas eingetaucht. Man erhält so einen auch bei der allerdünnsten Silberschicht gleichmäſsig stark glänzenden Silberspiegel. Setzt man denselben Joddämpfen aus oder legt Stückchen Jod darauf, so wird das Silber sofort in Jodsilber verwandelt, welches schöne Interferenzfarben zeigt. Zur Verwandlung des Silberspiegels in Chlor- und Bromsilber soll die Einwirkung des möglichst trockenen und luftfreien Dampfes oder Gases möglichst schnell vor sich gehen, weil

(1) Pogg. Ann. **143**, 429. — (2) Pogg. Ann. **142**, 560. — (3) Jahresber. f. 1870, 164. — (4) Jahresber. f. 1868, 758; f. 1868, 943. — (5) Jahresber. f. 1868, 754.

Brechung und Dispersion.

bei längerer Einwirkung, vermuthlich in Folge der Bildung von Oxychlorür und Oxybromür, die Schichten an Durchsichtigkeit verlieren. — Dieselben drei Salze wurden auch in sehr kleinen Prismen im geschmolzenen, amorph erstarrten Zustande untersucht. Aus geschmolzenem Jodsilber hergestellte Prismen zeigten bei der Abkühlung bei 138° C. eine plötzliche Farben- und Durchsichtigkeitsänderung, welche den Beobachter zu dem Schlusse veranlafst, dafs bei höherer Temperatur ein Theil des Jods aus der Verbindung mit dem Silber sich löst und im flüssigen Zustand von der übrigen Substanz absorbirt gehalten werde; denn das Spectrum enthält, wie das des festen und flüssigen Jods, kein Blau und Violett. Im normalen Zustande, unter 138°, hat Jodsilber ein weniger lichtstarkes aber doppelt so langes, namentlich im blauvioletten Theil ausgedehntes Spectrum.

Die Resultate sind folgende :

| | | Brechungsindex von | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | D | F | G | Hγ |
| Chlorsilber | 1. Meth. | — | 2·071 | 2·101 | 2·135 | — |
| | 2. Meth. | 2·0462 | 2·0611 | 2·0958 | — | 2·1309 |
| Jodsilber | 1. Meth. | — | 2·202 | 2·267 | 2·409 | — |
| | 2. Meth. | 2·1581 | 2·1816 | 2.2787 | 2·405 | — |
| Bromsilber | 1. Meth. | — | 2·261 | 2·303 | 2·360 | — |
| | 2. Meth. | 2·2331 | 2·2533 | 2·3140 | — | — |

Die zweite Methode liefert für Jodsilber mindestens eben so genaue, für Chlor- und Bromsilber genauere Resultate als die erste. Nach Descloizeaux (1) ist der Brechungsindex des gelben Lichts für den gewöhnlichen Strahl in einem hexagonalen Krystall von Jodsilber = 2·23; nach Fizeaux (2) im amorphen Jodid = 2·246. Bezüglich der Absorption, welche bei Brom- und Jodsilber schon zwischen G und Hγ, beim Chlorsilber gleich hinter Hγ begann, folgen die drei Salze dem schon mitgetheilten (3)

(1) Jahresber. f. 1867, 44, (8). — (2) Compt. rend. 52, 274; Pogg. Ann. 116, 486. — (3) Jahresber. f. 1870, 165.

Gesetz. Mit steigender Temperatur nimmt die Brechung der drei Körper ab. Brechung und Dispersion.

M. Croullebois (1) hat nach Seiner neuen, in ihrer Zuverlässigkeit indessen stark angezweifelten Methode (2) folgende Bestimmungen des *Brechungsvermögens von acht Flüssigkeiten* für sieben Fraunhofer'sche Linien ausgeführt :

| Strahl | Wasser t = 16° | Methyl-Alkohol t = 15·5° | Aethyl-Alkohol t = 16° | Aether t = 15·5° | Amyl-Alkohol t = 10·3° | Schwefelkohlenstoff t = 15·4° | Terpentinöl t = 10·5° | Citronenöl t = 20° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| B | 1·3312 | 1·3349 | 1·3610 | 1·3548 | 1·4151 | 1·6175 | 1·4703 | 1·4609 |
| C | 1·3317 | 1·3352 | 1·3622 | 1·3550 | — | 1·6212 | — | — |
| D | 1·3322 | 1·3364 | 1·3637 | 1·3567 | 1·4181 | 1·6301 | — | — |
| E | 1·3358 | 1·3387 | 1·3662 | 1·3591 | — | 1·6435 | 1·4791 | 1·4749 |
| F | 1·3376 | 1·3404 | 1·3680 | 1·3605 | — | 1·6555 | — | — |
| G | 1·3415 | 1·3432 | 1·3719 | 1·3646 | — | 1·6797 | — | — |
| H | 1·3449 | 1·3479 | 1·3754 | 1.3681 | 1·4340 | 1·7040 | 1·4841 | 1·4896 |

Bekanntlich ist die *brechende Kraft* ($n^2 - 1$) *der Gase*, dividirt durch die Dichte, eine jedem Gase eigenthümliche Constante. Fr. Mohr (3) hat nun gefunden, daſs, wenn man die brechende Kraft der Gase für diejenige Dichte berechnet, welche der Wasserstoff bei 0° und Normalbarometerstand besitzt und welche = 1 zu setzen ist, wenn man also mit anderen Worten das specifische Brechungsvermögen jedes Gases durch sein specifisches Gewicht gegen Wasserstoff dividirt, Zahlen herauskommen, die nach abnehmender Gröſse geordnet folgende Reihe geben : Wasserstoff, Sumpfgas, ölbildendes Gas, Ammoniak, Aether, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, Cyan, Chlorwasserstoff, Kohlenoxyd, Stickoxydul, Chlor, schweflige Säure, Kohlensäure, atm. Luft, Stickoxyd, Sauerstoff. Er macht nun darauf aufmerksam, daſs die Gase hierin nach ihrer Verbrennlichkeit geordnet erscheinen und bringt diese Eigenthümlichkeit in Verbindung mit Seiner Theorie

(1) Ann. chim. phys. [4] [illegible], 139. — (2) Jahresber. f. 1870, 170 unten. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 149.

der chemischen Molekularbewegungen. Mohr (1) stützt hierauf einen optischen Beweis über die Natur des Hydratwassers (2).

Anomale Dispersion.

Das Jahr 1871 hat eine ganze Reihe von Untersuchungen über die *anomale Dispersion der Körper mit Oberflächenfarben* gebracht. Schon im Jahre 1862 hatte F. P. Leroux (3) gefunden, dafs ein mit *Joddampf* gefülltes Hohlprisma nur eine rothe und eine blaue Strahlengruppe durchläfst und dafs die rothen Strahlen stärker gebrochen werden als die blauen; eine Thatsache, deren Unabhängigkeit von den gebrauchten Anordnungen und Apparaten Er nachwies. Das Dispersionsvermögen verändert sich im umgekehrten Verhältnisse mit der Temperatur. Aufser den rothen und blauen Strahlen läfst das Jod auch noch die ultra-violetten durch. — Dieser bisher vereinzelten Beobachtung fügte C. Christiansen (4) am Schlusse des Jahres 1870 die weitere hinzu, dafs das rothe concentrirte Anilin oder *Fuchsin* in einer 18·8 Proc. haltenden weingeistigen Auflösung folgende merkwürdige Brechungsverhältnisse hat. Die Brechungsindices der Fraunhofer'schen Linien :

| | B | C | D | F | G | H |
|---|---|---|---|---|---|---|
| sind | 1·450 | 1·502 | 1·561 | 1·312 | 1·285 | 1·312; |

sie nehmen zu von B bis etwas über D, sinken dann rasch bis G und wachsen von da an wieder.

Derselbe Beobachter hat später unter Angabe seiner Methode die erhaltenen Resultate ausführlicher mitgetheilt (5). Er mafs nur Differenzen im Brechnungsverhältnifs von fünf Fraunhofer'schen Linien gegen die Linie H, deren absoluten Brechungsindex $n_H$ er direct mafs. Letztere Messungen waren weit unsicherer als diejenigen der Diffe-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 156. — (2) Siehe oben S. 12. — (3) Compt. rend. **55**, 126; Pogg. Ann. **117**, 659. — (4) Pogg. Ann. **141**, 479. — (5) Pogg. Ann. **143**, 250.

renzen, bei denen indessen doch die Fehler bis auf vier Einheiten der zweiten geltenden Stelle stiegen. Durch Untersuchung in spitzen Prismen von 1⁰ bis $4^1/_2{}^0$ brechender Kante wurde bei vier Lösungen von 18·8, 17, 8 und 2·5 Proc. Fuchsin in Alkohol gefunden : Anomale Dispersion.

| | 18·8 | | 17 | | 8 | | 2·5 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Linien | $n-n_H$ | $n$ | $n-n_H$ | $n$ | $n-n_H$ | $n$ | $n-n_H$ | $n$ |
| B | 0·138 | 1·450 | 0·118 | 1·426 | — | — | 0·011 | 1·354 |
| C | 0·190 | 1·502 | 0·149 | 1·493 | 0·084 | 1·456 | — | — |
| D | 0·249 | 1·561 | 0·204 | 1·548 | 0·130 | 1·502 | 0·046 | 1·419 |
| F | 0·000 | 1·312 | 0·000 | 1·344 | 0·000 | 1·372 | 0·000 | 1·373 |
| G | —0·027 | 1·285 | —0·022 | 1·322 | —0·018 | 1·354 | 0·006 | 1·367 |
| H | — | 1·312 | — | 1·344 | — | 1·372 | — | 1·373 |

A. Kundt (1) verknüpfte zuerst die anomale Dispersion mit anderen optischen Eigenschaften der betreffenden Körper. Aus der auf die Jamin'schen Versuche gestützten Theorie der Metallreflexion von Cauchy folgt, dafs der Brechungsexponent der Metalle vom Einfallswinkel abhängt und dafs in den meisten Metallen die Dispersion eine umgekehrte von derjenigen der durchsichtigen Körper ist. Diefs Ergebnifs der Theorie durch die Beobachtung zu prüfen, ist durch die Undurchsichtigkeit der Metalle aufserordentlich erschwert, meist sogar unmöglich und Kundt wandte deshalb seine Aufmerksamkeit den zwischen den Metallen und den durchsichtigen Körpern in der Mitte stehenden Medien, den sogenannten *Körpern mit Oberflächenfarben*, zu, die für einzelne Lichtstrahlen sich als durchsichtige, für andere sich mehr oder minder wie Metalle verhalten und die Lichtstrahlen mit metallischem Glanz reflectiren. Die optischen Eigenschaften dieser meist stark tingirenden Farbstoffe lassen sich im Wesentlichen dahin zusammenfassen, dafs das reflectirte Licht complementär zu dem durchgelassenen gefärbt ist und dafs die reflectirten Strahlen ellip-

(1) Verh. d. Würzb. phys.-med. Ges. 1871; Pogg. Ann. **142**, 163; N. Arch. ph. nat. **40**, 188.

Anomale Dispersion.

tische Polarisation wie bei der Metallreflexion zeigen. Diese Umstände machten es wahrscheinlich, daſs diese Körper den allgemeinsten Fall der Dispersion darbieten, d. h. daſs in ihnen der Brechungsexponent für die gewöhnliche, an Wellenlänge abnehmende Strahlenreihe des Spectrums beliebig zu und abnehmen und auch ein oder mehrere Male kleiner als 1 werden könne. Das von Christiansen untersuchte Fuchsin bot die erste Bestätigung dieser Vermuthung, welche nun aber Kundt an zahlreichen Medien als zutreffend erwies. Folgende weiteren Körper, die im festen Zustand eine deutliche Oberflächenfarbe zeigen, geben in concentrirter Lösung untersucht eine anomale Dispersion, d. h. ein Spectrum, dessen Farbenfolge mit derjenigen im Beugungsspectrum oder dem Dispersionsspectrum der gewöhnlichen Körper nicht übereinstimmt. Alle Proben von Anilinblau und Anilinviolett, Anilingrün (Jodgrün oder Hofmannsgrün), Indigo (in rauchender Schwefelsäure gelöst), Indigcarmin, Carthamin (zweifelhaft), Murexid (in Kalilauge gelöst), Cyanin, übermangansaures Kali, Carmin. Dieselben brechen das rothe Licht stärker als das blaue und bei denjenigen unter ihnen, bei denen Grün einen Hauptbestandtheil der Oberflächenfarbe bildet und noch deutlich im Spectrum erkannt werden kann, ist dieses am wenigsten abgelenkt. Cyanin eignet sich für die Demonstration am besten. Mit übermangans. Kali und Carmin gelang die Beobachtung erst, wenn durch Einführung von fester Substanz ein Brei gebildet wurde. In einem Nachtrag zu diesem Aufsatz bemerkt Kundt (1) noch, daſs wahrscheinlich alle die Körper von anomaler Dispersion, sicher aber Fuchsin, Anilinblau, Anilinviolett, Anilingrün, Murexid, Cyanin, übermangansaures Kali, wenn man sie im krystallisirten Zustand untersucht, auch stark dichroïtisch sind, d. h. daſs ein in einen Krystall dieses Medien eintretender

(1) Pogg. Ann. 143, 149.

Strahl weifsen Lichtes durch die Brechung in zwei Strahlen von verschiedener Farbe zerlegt wird. — Den Einwurf V. v. Lang's (1), dafs die beschriebenen Erscheinungen nur durch den Rand der gebrauchten sehr spitzen Prismen in dem mangelhaft achromatischen Auge veranlafst würden, entkräftete Kundt im Beginn einer zweiten Mittheilung (2) durch die Beschreibung Seiner Beobachtungsmethode mittelst des Fernrohrs, wobei die Möglichkeit jenes Einflusses ausgeschlossen ist, und durch Beobachtungen au Strahlen, die in beträchtlicher Entfernung von der Schneide durch das Prisma gegangen waren. Die anomale Dispersion an allen genannten Substanzen wurde bestätigt gefunden, auch in klaren Lösungen der zuvor nur breiartig angewandten. Die Anomalie nahm mit der Concentration zu. Das anomale Spectrum zeigt bei stark concentrirten Lösungen oft eine sehr grofse Ausdehnung. Durch das Uebereinanderfallen verschiedener Farben werden in diesem Spectrum die Fraunhofer'schen Linien meist verwischt. Sie treten alsbald hervor, wenn man eine dieser Farben durch Betrachten des Spectrums durch ein absorbirendes Medium weglöscht. Auf diese Weise erkennt man auch, dafs einzelne Farben oft aufserordentlich verlängert sind, so Roth im Fuchsin und Cyanin, Grün in letzterer Substanz u. s. w. In den stark auseinandergerissenen Farben sind die Fraunhofer'schen Linien in der Regel nicht mehr erkennbar. Folgende Gesetzmäfsigkeiten wurden erkannt: Die Körper haben für die Strahlen, welche sie stark reflectiren, die also schon dadurch in geringerer Intensität in den Körper gelangen, einen ziemlich beträchtlichen Absorptionscoëfficienten, und zwar nur für diese Strahlen. Bei einer Reihe von Körpern, die die mittleren Strahlen des Spectrums stark reflectiren und gleichzeitig für diese Strahlen ein

Anomale Dispersion.

(1) Wien. Acad. Ber. **63**, 658; Pogg. Ann. **143**, 269. — (2) Verh. d. Würzb. phys.-med. Ges. 1871; Pogg. Ann. **143**, 259; N. Arch. ph. nat. **41**, 317.

Anomale Dispersion. starkes Absorptionsvermögen haben, nimmt die Brechung, wenn man sich von der Seite der gröfseren Wellenlängen (in Luft) dem Absorptionsstreife nähert, ausserordentlich schnell zu; nähert man sich von der Seite der kürzeren Wellenlängen (in Luft) dem Absorptionsstreifen, so nimmt die Brechung aufserordentlich schnell ab. Anomale Dispersion wurde ferner constatirt bei Lösungen von: Magdalaroth, Corallin, Alizarin in Kalilauge, Orsellin, Lackmus, Jod in einer Mischung von Chloroform und Schwefelkohlenstoff, Blauholz (Haematoxylon Campechianum, wässeriger und ammoniakalischer Auszug), Rothholz (ammoniakalischer Auszug), Sandelholz (alkoholischer und ammoniakalischer Auszug), Alkannawurzel (ammoniakalischer Auszug), Fernambukwurzel (ammoniakalischer Auszug), Blut (rother wässeriger Auszug), Hämatin, Chlorophyll. Von festen Körpern wurde bei oxals. Chromoxydammoniak schwache Andeutung von Anomalie wahrgenommen und bei Magnesium-Platincyanür zeigte der eine Strahl eine kräftige Absorptionsbande in der Mitte des Spectrums und Andeutung einer Brechungsanomalie, in dem anderen war alles Blau und Grün bis in das Gelb absorbirt; dieser zeigte demgemäfs eine starke Zunahme der Brechung vom Roth zum Gelb.

In der dritten Mittheilung (1) fügt Kundt folgende weitere Gesetze den oben ausgesprochenen zu: Bei denjenigen Medien, die mehrere scharfe und starke Absorptionsbanden zeigen, findet an den Grenzen jedes solchen Streifens eine Brechungsanomalie statt. Geht man vom rothen Ende des Spectrums aus, so nimmt der Brechungsexponent mit Annäherung an einen Absorptionsstreifen stark zu und ist hinter demselben merklich kleiner. — Eine Anzahl von Körpern, die das Spectrum vom blauen Ende her absorbiren, zeigen eine ganz auffällige Zunahme

(1) Pogg. Ann. 144, 128; N. Arch. ph. nat. 42, 386.

des Brechungsexponenten vom Roth zum Gelb. Auch gelang nun der Nachweis von anomaler Dispersion bei Körpern von sehr geringer Oberflächenfarbe, wie z. B. bei durch Kobalt intensiv blau gefärbtem Boraxglas, sowie bei den zwei Doppelsalzen des oxalsauren Kobaltoxyds mit Kali und mit Ammoniak. Eine Beschreibung ber besten Beobachtungsmethode macht den Schlufs dieser Mittheilung. Anomale Dispersion.

Auch J. L. Soret (1) hat die anomale Dispersion untersucht, indem Er den Einflufs des Lösungsmittels durch Einsenken des gefüllten Hohlprismas in einen mit diesem gefüllten Trog mit planparallelen Glaswänden eliminirte. Es ist dann nicht mehr nöthig, so intensives Licht anzuwenden, oder das Licht nahe an der Kante des Prismas durchgehen zu lassen. Bei einer Fuchsinlösung von mittlerer Concentration in einem Prisma von 30° brechender Kante zeigte sich alsdann das Violett kaum abgelenkt, das Roth 15′, das Orange 23′; bei einer viel weniger concentrirten: Violett ebenfalls unmerklich, Roth 6′, Orange 16′. Bei Anilinviolett zeigten sich nur ein blauer und ein carminrother Streifen, die übereinander griffen, wenn die Spalte des Spectroskops nicht sehr schmal war. Bei Anwendung von Sonnenlicht unterschied man überdiefs eine Spur von Grün am Ende des Spectrums auf Seite des blauen Streifens. Die Ablenkung des Blau betrug 1′, die des Roth 4′. Uebermangansaures Kali zeigte für Violett die Ablenkung 6′, für Roth 9′ und Gelb 12′. Diese Zahlen zeigen, wie der Zusatz von Substanzen anomaler Dispersion das Dispersionsvermögen des Lösungsmittels verringert, ohne den mittleren Brechungsindex viel zu verändern. Bei successiver Verstärkung der Concentration wird das Dispersionsvermögen erst Null, dann negativ.

Theoretische Gesichtspunkte zur *Erklärung der anomalen Dispersion* in ihrem Zusammenhang mit der Absorp-

(1) N. Arch. ph. nat. 40, 280; Pogg. Ann. 143, 325.

tion hat W. Sellmeier (1) aufgestellt, deren mathematische Entwickelung Er für später verspricht. Von Wichtigkeit für die Untersuchung und Vergleichung der Dispersion verschiedener Medien ist Seine graphische Methode der Darstellung von Dispersionscurven.

Spectralscalen.

J. Müller (2) empfiehlt die schon von Sorby (3) angewandte *Interferenzscala* zu spectroskopischen Messungen. Eine solche Scala entsteht, wenn weifses Licht durch eine zwischen zwei parallelen oder gekreuzten Nicol'schen Prismen befindliche, parallel zur Axe geschliffene Quarz- oder Glimmerplatte geht, ehe es auf den Spalt des Spectralapparats fällt. Die Anzahl der dunkelen Streifen der Scala ist von der Dicke jener Platte abhängig, und man kann durch eine einfache Rechnung ihre Angaben auf eine Normaldicke reduciren, oder auch, da die jedem dunkeln Streifen entsprechenden Wellenlängen leicht berechenbar sind, direct in Wellenlängen ausdrücken. Der Vortheil dieser Scala besteht hauptsächlich darin, dafs sie gewissermafsen elastisch ist, d. h. sich jedem brechenden Medium anschmiegt, für jedes Prisma beliebigen Stoffs und beliebigen Winkels brauchbar ist. Durch Mitbenutzung der photographirten Scala des Steinheil'schen Spectralapparats wird die Abzählung der Interferenzstreifen erleichtert (4).

Gasspectren.

A. J. Ångström (5) theilt nicht die von Plücker (6) zuerst aufgestellte und von Wüllner (7) hauptsächlich vertretene Ansicht, dafs ein und dasselbe Gas im Glühzustande, mit seiner Temperatur *veränderliche Spectren* geben könnte,

(1) Pogg. Ann. **143**, 272. — (2) Dingl. pol. J. **199**, 133, 268. — (3) Jahresber. f. 1870, 930. — (4) Auf ganz ähnlicher Grundlage beruht die für feinere Messungen sehr werthvolle Methode von Weinhold (Jahresber. f. 1869, 175). — (5) Compt. rend. **73**, 368; Pogg. Ann. **144**, 300; N. Arch. ph. nat. **42**, 87; Bull. soc. chim. [2] **16**, 228; Instit. 1871, 41, 52; Phil. Mag. [4] **42**, 395. — (6) Jahresber. f. 1863, 109. — (7) Jahresber. f. 1868, 125; f. 1869, 178; f. 1870, 180.

wenn Er auch selbst beobachtet hat, dafs durch Temperatursteigerung der Reichthum der Spectren an Linien zunimmt und deren relative Helligkeit Veränderungen erleidet, ja sogar dafs bei disruptiven Entladungen die Spectrallinien sich ausdehnen und sich zuletzt zu einem continuirlichen Spectrum vereinigen können. Trotzdem könne man nicht behaupten, dafs daraus ein *neues* Spectrum hervorgehe. — Nach Seinen Erfahrungen sind die Resultate über Gasspectren nicht mehr sicher, sobald man die Verdünnung bis zu den äufsersten Grenzen treibt. In einer mittelst einer Quecksilberluftpumpe auf's Aeufserste evacuirten Geifsler'schen Röhre ergaben sich durch die Entladungen des Ruhmkorff'schen Apparats nacheinander folgende Spectra : 1) das gewöhnliche der Luft, 2) das cannelirte des Stickstoffs, 3) das des Kohlenoxyds und als die Verdünnung ihr Maximum erreicht hatte, 4) die Linien des Natriums und Chlors. Bei Anwendung der Quecksilberluftpumpe kann man die Linien des Quecksilbers, bei Trocknung der untersuchten Gase durch Schwefelsäure die des Schwefels erhalten. — Wüllner's Spectrum Nr. 4 des Wasserstoffs ist das gewöhnliche dieses Gases bei Atmosphärendruck. Ångström gibt an, dasselbe als Erster im J. 1853 beobachtet zu haben. Dieses Spectrum denkt Er sich aus dem bekannten Drei-Linien-Spectrum des verdünnten Wasserstoffs durch Erweiterung der Spectrallinien vermöge Druck- und Temperatursteigerung entstanden. Das Plücker'sche zweite Wasserstoffspectrum stimmt mit Berthelot's Acetylen-Spectrum (1) überein und wird deshalb von Ångström der Anwesenheit dieses Körpers in den Wasserstoffröhren zugeschrieben. Wüllner's Wasserstoffspectrum Nr. 3 glaubt Er als das des Schwefels ansprechen zu können, indem sechs Coïncidenzen nachweisbar sind. Wüllner's zweites Sauerstoffspec- Gasspectren.

(1) Jahresber. f. 1869, 182.

Gasspectren. trum zeigt viele Aehnlichkeiten mit dem des Kohlenoxyds. Vier Streifen beider fallen mit grofser Schärfe zusammen. Das Sauerstoffspectrum Nr. 3 zeigt aufser einigen wirklich dem Sauerstoff angehörigen Linien sehr zahlreiche Coïncidenzen mit dem Chlorgas. Die von Trève (1) beobachteten Erscheinungen der Gasspectren unter dem Einflusse des Magnetismus erklärt Ångström dadurch, dafs die Wirkung des Magnetismus andere Substanzen oder andere Verbindungen in den Glühzustand versetze; dieselbe ist zum Theil vergleichbar mit der eines eingeschaltenen Condensators, scheint aber auch von chemischer Natur zu sein und die Entstehung gewisser Verbindungen zu hindern, die anderer hervorzurufen oder zu erleichtern. So gab eine Geifsler'sche Röhre zwischen den Polen des Elektromagnets das gewöhnliche Spectrum des Kohlenwasserstoffs, ohne Dazwischenkunft des Magnets aber das des Kohlenstoffs ohne Wasserstofflinien. In einer anderen Röhre, gefüllt mit durch Wasserzersetzung erhaltenem und durch Schwefelsäure getrocknetem Wasserstoff, welche die beiden Plücker'schen Wasserstoffspectra gab, erschienen unter Wirkung des Magnetismus die Linien des Schwefels (Wüllner's Wasserstoffspectrum Nr. 3), während an den Poldrähten das Spectrum des Kohlenoxyds auftrat.

A. Wüllner (2) hat Seine Untersuchungen über Gasspectren fortgesetzt, mit dem besonderen Zweck, die Unabhängigkeit der Spectra verschiedener Ordnung beim Wasserstoff und Sauerstoff von stofflichen Beimengungen festzustellen. Da die von Watts (3) entdeckten Kohlenstoffspectren manche Aehnlichkeit mit dem beim Sauerstoff beobachteten Bandenspectrum zeigten, so vermuthete Wüllner, dafs die Spur von Fett, womit die Glashähne Seines Apparats eingeschmiert waren, Veranlassung zum

(1) Jahresber. f. 1870, 178. — (2) Pogg. Ann. 144, 481. — (3) Jahresber. f. 1869, 176.

Eintritt geringer Mengen kohlenstoffhaltiger Verbindungen in das Spectralrohr sein könnten und untersuchte deshalb die Spectren von *Kohlensäure*, *Kohlenoxydgas*, *Aethylen*, *Grubengas* und *Cyan*. Das allgemeine Resultat war, daſs die beim Wasserstoff beobachteten Spectren (1) auch jetzt noch als dem Wasserstoff eigenthümlich anzusehen sind, während das Bandenspectrum und das neue Linienspectrum, welche in Sauerstoffröhren beobachtet wurden (1), im Wesentlichen zwei verschiedene Spectra der Kohle sind. Gasspectren.

Die specielleren Resultate sind folgende: 1) Die *Kohlensäure* zeigt von minimalem bis zu 12 mm Druck ein äuſserst farbenglänzendes, auf's reichste schattirtes Spectrum. Zuweilen und zwar am meisten nach längerem Durchgehen des Stromes macht es einem anderen Bandenspectrum Platz von geringen aber doch charakteristischen Verschiedenheiten. Dieses fällt annähernd mit dem des Kohlenoxydgases zusammen. Bei Zunahme des Drucks erlischt das Spectrum von beiden Enden her fortschreitend, während zugleich die zwischen den schraffirten Cannelirungen liegenden hellen Felder an Helligkeit abnehmen. Dieſs dauert bis zum Druck von 200 mm, worauf die Helligkeit wieder zunimmt, das Spectrum aber in eines zweiter Ordnung von verschiedenem Charakter übergeht, welches auch schon bei niederen Drucken durch Einschaltung einer Leydener Flasche erzeugt werden kann. Es ist ein Linienspectrum, mit dem schon von Swan (2) an Kohlenwasserstoffen beobachteten Linien. Dasselbe hält sich mit zunehmender Helligkeit so lange, als der zunehmende Druck (zwischen 400 bis 500 mm) noch den Durchgang der Elektricität gestattet. — Die unter minimalem Druck mit Kohlensäure gefüllte, allseitig abgeschlossene und längere Zeit vom Inductionsstrom durchsetzte Röhre ändert ihr Licht wesentlich.

(1) Jahresber. f. 1868, 125, 126; f. 1869, 178, 179. — (2) Jahresber. f. Physik von Fr. Zamminer f. 1857, 124.

Gasspectren. Das Spectrum reducirt sich auf Reste von Cannelirungen im Grün und Blau. Etwas Kohle hat sich ausgeschieden. Dieses Spectrum stimmt mit den vier hauptsächlichsten Cannelirungen des in Sauerstoffröhren bei minimalem Druck beobachteten Bandenspectrums überein. Durch Einschaltung der Leydener Flasche entwickelte sich das reiche Linienspectrum, welches auch in Sauerstoffröhren beobachtet worden war. — Bei Anwendung der Leydener Flasche ergab sich unter 350 bis 470 mm Druck ein continuirliches Spectrum. Die Erscheinungen sind, bevor dieser Druck erreicht wird, höchst verwickelt, indem sie von der Gröfse der angewandten Röhre abhängen und sich mit der Erscheinung des Plücker'schen Sauerstoffspectrums verbinden. 2) Das *Kohlenoxyd* zeigt eben so wie die Kohlensäure bei minimalen Drucken ein wenig von jener verschiedenes Bandenspectrum, dieselben Linienspectra und schliefslich das ganze continuirliche Spectrum. Die beiden Linienspectra, welche Wüllner vorzugsweise Kohlenspectra nennt, bilden sich unter denselben Verhältnissen wie bei der Kohlensäure. Unter minimalen Drucken schied sich viel Kohlenstoff aus. 3) Dieser letztere Umstand erschwerte auch die Beobachtung des *Aethylen*-Spectrums sehr. Bei Drucken von 4 bis 6 mm zeigte dieses Gas im einfachen Inductionsstrom die drei Wasserstofflinien und ein Bandenspectrum, welches dem Wasserstoffspectrum erster Ordnung ähnlich war, aber im Blau, Grün, Violett die den vorher untersuchten Spectren eigenthümlichen Cannelirungen zeigte. Jene erstere Aehnlichkeit wurde indessen als eine nur scheinbare erkannt, der wirkliche Verlauf der Erscheinungen bei Druckvermehrung oder Einschaltung der Flasche als übereinstimmend mit den bei Kohlensäure und Kohlenoxyd beobachteten gefunden, indem schon bei 25 mm Druck keine Spur der drei Wasserstofflinien mehr zu erkennen war. Bei 50 mm hörte schon die Möglichkeit auf, den Inductionsstrom durch das Gas zu senden. Wurde dem Aethylen das doppelte Volum Wasserstoff zu-

gesetzt, so traten anfangs gleichzeitig mit dem Banden- Gasspectren.
spectrum auch Theile des Linienspectrums auf; letztere stets sehr deutlich. Die Wasserstofflinien verschwinden bei 150 bis 200 mm Druck, um bei weiterer Druckvermehrung wieder verwaschen und sich verbreiternd aufzutreten in Combination mit dem Linienspectrum, welches sich bis zum Atmosphärendruck nicht mehr wesentlich ändert. Bei Anwendung der Leydener Flasche wurde das Spectrum bei 550 mm Druck continuirlich. Auch beim Aethylen sind also die vier charakteristischen Spectren des Kohlenstoffs zu erkennen. 4) Das *Grubengas* zeigte ein mit der zuvor untersuchten, nach denselben Volumverhältnissen zusammengesetzten Mischung vollkommen übereinstimmendes Verhalten, nur war der Absatz von Kohle stärker. 5) *Cyan* konnte wegen starken Kohlenabsatzes nur bei minimalem Druck untersucht werden. Es zeigt das Bandenspectrum des Stickstoffs wenig durch Cannelirungen modificirt, aber leicht übergehend in das erste Linienspectrum des Kohlenstoffs. Zum Schlufs erwidert noch Wüllner auf Ångström's oben mitgetheilte Bemerkungen, soweit sie nicht durch diese neuen Untersuchungen erledigt sind, und bezieht sich dabei namentlich auch auf Zöllner's theoretische Entwickelungen (1).

G. Salet (2) hat Seine *spectroskopischen Untersuchungen* fortgesetzt (3). Nachdem die Lage der hellen Spectralstreifen des *Schwefels* nach der früheren Methode bestimmt und ihre Wellenlängen berechnet waren, wurde das durch elektrische Entladung hervorgerufene Spectrum in gleicher Weise bestimmt. Die Einwirkung der Elektricität fand in Geifsler'schen Röhren ohne Metallelektroden Spectroskopie.

(1) Jahresber. f. 1870, 183. — (2) Salet hat die nachfolgend erwähnten Untersuchungen zusammengestellt in Bull. soc. chim. [2] 16, 195. Bezüglich des Schwefels siehe Compt. rend. 73, 559; Zeitschr. Chem. 1871, 464; N. Arch. ph. nat. 42, 178; Phil. mag. [4] 42, 318. — (3) Die früheren Jahresber. f. 1869, 181; f. 1870, 173.

Spectroskopie.

[von Alvergniat (1) verfertigt] durch Induction statt (2). Die beiden Spectren unterscheiden sich nicht nur durch die verschiedene, beim elektrischen gröfsere, Anzahl der Streifen, sondern auch durch die Verschiedenheit des Glanzes der Linien. Die Lagen der letzteren sind in beiden ziemlich übereinstimmend. Die Streifen im Blau wurden auch als dunkle Absorptionsbanden erkannt, wenn eine starke Lichtquelle (z. B. Magnesiumlicht) durch eine rothglühende Schwefeldampfschicht beobachtet wurde. — Auch das *Selen* und *Tellur* (3) haben je zwei Spectren, was für ersteres Element schon durch Plücker und Hittorf (4) bekannt war. Die Lage der Banden in dem Flammen- und electrischen Spectrum wurden durch Zahlen festgelegt. Beim Selen sind die hellen Streifen fast doppelt so weit abstehend, beim Tellur ungefähr eben so weit wie beim Schwefel. Wenn die mit *Phosphor* (5) geschwängerte Wasserstoffflamme abgekühlt wird, so erhält man ein schönes Bandenspectrum des Phosphors mit einer Bande im Orange, einer im Grüngelb, zwei im Grün und einigen ganz schwachen weiteren. Die drei mittleren wurden schon von Christofle und Beilstein (6) beschrieben. Diese drei Banden erhielt Salet auch, wenn er Wasserstoff über einige Stangen Phosphor streichen und dann aus einer Oeffnung von 1 mm Durchmesser austreten liefs. Wenn das den Phosphor enthaltende Gefäfs ganz leicht erhitzt wurde, so erschien beim Austritt das Gas als grüngelblich leuchtender Kegel ohne wahrnehmbare Hitze, von schwachem continuirlichem Spectrum, in welchem obige drei Banden hervortraten. — Die *Haloïdverbindungen des Siliciums* (5)

(1) Compt. rend. **73**, 561; Phil. Mag. [4] **42**, 319. — (2) Dieselbe Methode haben schon E. Becquerel (Compt. rend. **73**, 647) und Lommel (Jahresber. f. 1870, 182) angewandt. — (3) Compt. rend. **73**, 742; Zeitschr. Chem. 1871, 465; N. Arch. ph. nat. **42**, 178; Instit. 1871, 95. — (4) Jahresber. f. 1864, 111. — (5) Compt. rend. **73**, 1056; Zeitschr. Chem. 1871, 478; Instit. 1871, 151. — (6) Jahresber. f. 1863, 111.

geben in der Wasserstoffflamme mit Lufteinblasung sehr wohl übereinstimmende Bandenspectren mit Vorherrschen von Grün, welche aber Salet doch nicht dem reinen Silicium zutheilt, weil Siliciumwasserstoff, obwohl leicht flüchtig, nicht dieselben Banden giebt; eben so wenig das elektrische Spectrum des Siliciums. Fluorsilicium giebt in der Flamme nur ein continuirliches Spectrum, in Geifsler'schen Röhren bekanntlich ein schönes Bandenspectrum. Das Bromsilicium giebt in einer solchen Röhre ein continuirliches Spectrum mit zwei Maximis im Gelb und im Indigo; vorausgesetzt, dafs die elektrische Spannung schwach ist. Bei stärkerer Spannung erscheinen die Linien des Broms und des Siliciums. Spectroskopie.

Die *Zinnhaloïdverbindungen* (1) ertheilen der Wasserstoffflamme eine blaue Farbe, die man dem Zinnoxyd zuschreiben kann; der Kern dieser Flamme besteht indessen aus zwei concentrischen Cylindern. Der innere fast kalte Cylinder ist beim Chlorzinn blau, beim Bromzinn grün, beim Jodzinn gelb und giebt immer ein continuirliches Spectrum. Er ist von einer etwas wärmeren carminrothen Scheide umgeben, deren Spectrum sich auf einen schmalen hellen und einen verwaschenen Streifen reducirt, ersterer in der Nähe der zweiten Lithiumlinie (2). Bromzinn in abgekühlter Flamme giebt ein Smaragdgrün von continuirlichem Spectrum.

W. M. Watts (3) hat die Wellenlängen der hellen Linien in dem *Kohlenstoffspectrum* Nr. 4, sowie in den Nr. 1 und 2 bestimmt (4).

H. Vogel (5) ist es gelungen, einige messende Beobachtungen der Linien im *Spectrum der Blitze* auszuführen, durch welche nunmehr die schon früher vermuthete Iden- Blitzspectren

(1) Compt. rend. **72**, 862; Zeitschr. Chem. 1871, 478; Instit. 1871, 110. — (2) Diefs ist die Farbe, welche Barret (Jahresber. f. 1865, 140) zuerst beobachtet hat. — (3) Phil. Mag. [4] **41**, 12. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1869, 176; f. 1870, 181. — (5) Pogg. Ann. **143**, 653.

Blitzspectren. tität dieses Spectrums mit dem der gewöhnlichen elektrischen Funkenentladung in der atmosphärischen Luft nachgewiesen ist. Es wurde eine dem Sauerstoff, eine dem Wasserstoff und drei der elektrischen Entladung in Luft eigenthümliche Linien gefunden. Die beiden ersteren lassen auf eine Zersetzung des atmosphärischen Wasserdampfs durch den Blitz schliefsen. In Uebereinstimmung mit Kundt (1) fand Vogel, dafs einige Blitze dieses Linienspectrum zeigten, andere liefsen helle Linien auf dem Grunde eines continuirlichen Spectrums hervortreten, andere hatten nur ein continuirliches Spectrum. Die Blitze der ersten Klasse zeigten theilweise Linien, die sich bis ins Roth erstreckten, theilweise waren solche nur in Grün und Blau zu erkennen. Diese letzteren erkannte auch J. Gibbons (2) als die häufigsten, während Er im Uebrigen auch bald Banden-, bald Linienspectren erblickte.

Sonnenspectrum. J. Janssen (3) hat Seine früheren Arbeiten (4) über die *tellurischen Linien des Sonnenspectrums* und das *Absorptionsspectrum* des *Wasserdampfs* in einer ausführlichen Abhandlung zusammenzustellen begonnen. Eine ähnlich zusammenfassende Arbeit über die hellen Linien der Sonnenatmosphäre und die Constitution der Sonne hat Rayet (5) veröffentlicht.

Aus der Gesammtheit der bei Sonnenfinsternissen angestellten Beobachtungen der *Corona* folgert C. A. Young (6), dafs in deren Spectrum mit grofser Wahrscheinlichkeit vier Bestandtheile unterschieden werden können : 1) Ein continuirliches Spectrum, herrührend von glühenden festen Partikeln vielleicht meteorischer Natur, 2) ein Gasspectrum zweiter Ordnung, worin namentlich eine helle Eisenlinie

(1) Jahresber. f. 1868, 126. — (2) Chem. News **24**, 96. — (3) Ann. chim. phys. [4] **23**, 274; **24**, 215. — (4) Jahresber. f. 1863, 108; f. 1864, 115; f. 1865, 92; f. 1866, 76; f. 1867, 107 (2). — (5) Ann. chim. phys. [4] **24**, 5. — (6) Sill. Am. J. [2] **1**, 311; **2**, 53; Chem. News **24**, 198.

(bei 1474 nach Kirchhoff) vorherrscht, also vermuthlich von dem Dampf jener meteorischen Theilchen herrührend, 3) ein reflectirtes Sonnenlichtspectrum, dem die Polarisation des Coronalichtes zuzuschreiben ist und 4) ein Reflexspectrum der Erdatmosphäre. — Jedenfalls ist die Sonne aufserhalb der Chromosphäre noch mit einer mindestens 10′ dicken Gashülle, der sog. Leukosphäre, umgeben.

Derselbe (1) giebt eine Liste von hellen Spectrallinien der Chromosphäre, welche namentlich die Anwesenheit von Titandampf darin zweifellos feststellt.

Spectralbeobachtungen des *Nordlichtes* sind mitgetheilt von J. Browning (2), der eine grünlich-weifs glänzende Linie zwischen D und E, so wie die auch von Zöllner (3) und R. J. Ellery (4) schon gesehene rothe Linie erblickte; von Lord Lindsay (5), welcher fünf Linien oder Streifen constatirte, und von G. F. Barker (6), der namentlich Messungen ausgeführt und unter anderen auch eine gleichzeitig von H. Vogel (7) gemessene Linie zwischen E und F festlegte. Barker stellt zum Schlusse ein vollständiges Verzeichnifs der bis jetzt vorliegenden Spectralbestimmungen des Nordlichts zusammen (8). Nordlichtspectrum.

L. Troost und P. Hautefeuille (9) ziehen aus der *Vergleichung der Spectren* des Kohlenstoffs (durch den elektrischen Funken in Zweifach-Chlorkohlenstoffdampf erzeugt), des Bors, Siliciums (durch den Funken in Chlor- oder Fluor-Siliciumatmosphäre), Titans, Zirkons folgende Vergleichende Spectraluntersuchungen.

(1) Sill. Am. J. [2] **2**, 382; Phil. Mag. [4] **42**, 377. — (2) Phil. Mag. [4] **41**, 79 aus den Monthly notices of the R. Astr. Soc. 11. Nov. 1870; N. Arch. ph. nat. **40**, 186. — (3) Jahresber. f. 1870, 184. — (4) N. Arch. ph. nat. **42**, 318 aus Nature v. 3. Aug. 1871. — (5) N. Arch. ph. nat. **42**, 318 aus Nature v. 31. Aug. 1871. — (6) Sill. Am. J. [2] **2**, 465; Chem. News **24**, 270. — (7) Schumacher's astronom. Nachr. No. 1864. — (8) Bezüglich der Erklärung des Nordlichts vgl. die Bemerkung von A. R. Newlands (Chem. News **23**, 218). — (9) Compt. rend. **73**, 620; Zeitschr. Chem. 1871, 465; Instit. 1871, 77; N. Arch. ph. nat. **42**, 178; Bull. soc. chim. [2] **16**, 229.

Vergleichende Spectraluntersuchungen.

Schlüsse : 1) Vom Kohlenstoff zum Zirkon nimmt die Ausdehnung des Spectrums im brechbareren Theil zu, während der Anfang der Spectren ziemlich ungeändert bleibt. 2) Jedes dieser Spectren besitzt drei Maxima der Lichtstärke, durch helle, nicht immer auflösbare Liniengruppen gebildet. 3) Diese Maxima verschieben sich bei jenen Stoffen in der genannten Reihenfolge immer mehr nach dem violetten Ende. Das erste Maximum liegt beim Kohlenstoff in der Mitte zwischen D und E, beim Bor auf E, beim Silicium zwischen E und F, beim Titan dicht jenseits F und beim Zirkon zwischen H und L. Das letzte Maximum liegt für Kohlenstoff bei G, für Zirkon weit im Ultraviolett. — Dieselben Sätze fand A. Ditte (1) auch bei den Spectren der Reihe Schwefel, Selen, Tellur (sämmtlich durch den Funken in ihren dampfförmigen Chlorverbindungen erzeugt) zutreffend, nur dafs hier die Zahl der Maxima sich auf zwei von verschiedener Helligkeit reducirt, von denen jedes aus zwei hellen Linien oder Streifen getrennt durch einen dunklen Strich besteht. Auch das rothe Ende des Spectrums scheint sich vom Schwefel zum Tellur etwas auszudehnen.

Dumas (2) macht darauf aufmerksam, dafs nach den vorstehenden Versuchen das Vorrücken der Spectrallinien nach dem Ultraviolett hin genau mit der Zunahme ihres Atomgewichtes gleichen Schritt hält, wie auch schon Lecoq de Boisbaudran (3) behauptet hat. A. Ditte (4) hat Seine Untersuchungen weiter auf die Reihe Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn ausgedehnt. Die Spectra

(1) Compt. rend. **72**, 622; Zeitschr. Chem. 1871, 465; Instit. 1871, 77; N. Arch. ph. nat. **42**, 178; Bull. soc. chim. [2] **16**, 229. — (2) Compt. rend. **72**, 624; N. Arch. ph. nat. **42**, 178. — (3) Jahresber. f. 1870, 182; Compt. rend. **72**, 658; Instit. 1871, 88; N. Arch. ph. nat. **42**, 178. — (4) Compt. rend. **72**, 738; Zeitschr. Chem. 1871, 466; Instit. 1871, 94; N. Arch. ph. nat. **42**, 178; Bull. soc. chim. [2] **16**, 229.

der vier letzteren Stoffe wurden durch den Inductionsfunken in ihren dampfförmigen Chlorverbindungen erzeugt. Die drei obigen Sätze einschliefslich der schwachen Ausdehnung des Spectrums im Roth bestätigten sich auch hier vollkommen. Dasselbe findet bei der Reihe Chlor, Brom, Jod statt, nur dafs hier die Ausdehnung nach dem Ultraviolett viel weniger stark ist und am rothen Ende die Ausdehnung sogar etwas abnimmt. Es sind hier zwei Maxima vorhanden, welche sich vom Chlor zum Jod einander nähern und dessen Linien sich verbreitern. Das Spectrum des Fluors (durch den Funken in Fluorsilicium erzeugt) gestattet nicht, diesen Körper den Halogenen beizuzählen. F. Papillon (1) bemerkt hierzu, dafs nach den Versuchen von Rabuteau die vergiftende Wirkung der Metalle ebenfalls proportional ihren Atomgewichten sei; bei den Metalloïden aber umgekehrt proportional.

Vergleichende Spectraluntersuchungen.

Der Gedanke, dafs die *Schwingungszahlen der Spectrallinien* desselben Gases oder Dampfes in einfachen Verhältnissen stehen könnten, ist von G. J. Stoney und J. E. Reynolds (2) nicht zum ersten Male ausgesprochen worden, denn schon Lecoq de Boisbaudran hat in seinen Arbeiten aus den Jahren 1869 und 70 in einzelnen Fällen solche Verhältnisse nachgewiesen. Jene beiden Gelehrten haben aber diese Möglichkeit nach der theoretischen, wie nach der praktischen Seite hin zuerst systematisch untersucht, und bis auf Abweichungen, die nicht gröfser als die unvermeidlichen Fehler von Spectralbeobachtungen sind, gezeigt, dafs die drei bekannten Wasserstofflinien bei C, F und h die 20., 27. und 32. harmonischen Schwingungszahlen zu einer und derselben Grundzahl sind, deren Wellenlänge = 0·131277 mm ist. In dem Absorptionsspectrum des Chlorchromsäuredampfes

(1) Compt. rend. 78, 791. — (2) Phil. Mag. [4] 41, 291; 42, 41; N. Arch. ph. nat. 42, 80.

Vergleichende Spectraluntersuchungen.

fanden sie 31 Linien in gleichen Abständen, welche die 628. bis 659. harmonische zu einer Grundzahl sind. Auch die Intensitätsverhältnisse der aufeinander folgenden Linien dieses Dampfs folgen, wie es scheint, einem einfachen Gesetze. — J. L. Soret (1) fügt diesen Beobachtungen noch folgende hinzu. Das Magnesiumspectrum besitzt eine Gruppe von drei grünen Linien (b). Mascart (2) hat nun im ultravioletten Theil dieses Spectrums noch zwei Gruppen von ganz entsprechender Anordnung gefunden. Die Wellenlängen der wenigst brechbaren Linie jeder Gruppe bilden die 20., 27. und 31. harmonische der Grundzahl 0·0103660. — Beim Cadmiumspectrum wiederholt sich Aehnliches. Die Wellenlängen der 1. und 18. Linie stehen im Verhältnifs von 5 : 2, die der 2. und 8. im Verhältnifs von 27 : 20, die 10. Linie giebt hierzu wieder die 31. harmonische, während die 6. der 23. harmonischen entspricht. Die 6. und 10. haben unter sich wieder das Verhältnifs von 27 : 20.

Lecoq de Boisbaudran (3) hat die Bemerkung gemacht, dafs die *Zunahme der Temperatur* die relative Intensität der brechbareren Strahlen steigert und die absolute der am wenigsten brechbaren manchmal bis zum Verschwinden vermindert. Darauf beruht der oft so verschiedene Charakter der Spectra desselben Stoffs in der Bunsen'schen Flamme und im elektrischen Funken.

Absorption.

Andrews (4) hat beobachtet, dafs der *Joddampf*, welcher die blauen und rothen Strahlen des Spectrums durchläfst und dieser Eigenschaft seine schöne violette Farbe verdankt, bei zunehmender Dichte nur noch die blauen durchläfst, die rothen aber völlig absorbirt. Eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff zeigt denselben

(1) N. Arch. ph. nat. **42**, 82; Phil. Mag. [4] **42**, 64. — (2) Compt. rend. **69**, 337. — (3) Compt. rend. **73**, 943. — (4) Rep. Brit. Assoc. 1871, Notices and Abstracts 66; Chem. News **24**, 75; Bull. soc. chim. [2] **16**, 228.

Dichroïsmus, wenn man die gelöste Menge vermehrt; die alkoholische Lösung dagegen ist nur roth.

Umkehrung der Spectrallinien.

A. Weinhold (1) beschreibt eine einfache, nur bei Spectroskopen ohne Fernrohr anwendbare Methode, um die *Umkehrung der Natriumlinie* auch bei Lichtquellen von mäfsiger Intensität zu zeigen. Es genügt zu diesem Zweck, die kochsalzhaltige Weingeistflamme zwischen das Auge und das Prisma zu bringen, so dafs sie das ganze Spectrum deckt. Dieses erscheint dann um das von der Flamme ausgestrahlte Licht erhellt und deshalb die Natriumlinie um den ganzen Betrag der stattfindenden Absorption gegen die benachbarten Theile des Spectrums verdunkelt. Auf ähnliche Weise erreichte J. L. Soret (2) denselben Zweck, indem Er von einem Hofmann'schen Spectroskop von gerader Absehlinie das den Spalt und die Collimatorlinse tragende Rohr von den Prismen um 15 bis 20 cm entfernte und in den Zwischenraum die kochsalzhaltige Weingeistflamme brachte.

A. Cornu (3) hat durch sehr bemerkenswerthe Versuche nachgewiesen, dafs eine ganz dünne Metalldampfschicht hinreicht, um eine *Umkehrung der Spectrallinien* hervorzubringen. Wenn man als positiven Pol einer Batterie von 50 Bunsen'schen Elementen eine Kohlenplatte mit kleinen Vertiefungen auf ihrer Oberfläche wählt, in eine solche Vertiefung ein Körnchen von dem zu untersuchenden Metall legt und demselben dann von oben her die als negative Elektrode dienende Kohlenspitze nähert, bis der Funken überspringt, und dann wieder auf 4 bis 5 mm entfernt, so erhält man einen Lichtbogen, der vermittelst einer Linse auf die Spectroskopspalte projicirt, die glänzenden Linien des betreffenden Metallspectrums zeigt. Stellt

(1) Pogg. Ann. **143**, 321; Zeitschr. Chem. 1871, 478; N. Arch. ph. nat. **41**, 63; Phil. Mag. [4] **41**, 404. — (2) N. Arch. ph. nat. **41**, 64. — (3) Compt. rend. **73**, 332; N. Arch. ph. nat. **42**, 85; Phil. Mag. [4] **42**, 237.

Umkehrung der Spectrallinien.

man das Fernrohr scharf ein und nähert dann die Kohlenspitze wieder dem Metall, so werden die Linien zuerst verwaschen und bald erscheint in dem wenigst brechbaren Streifen eine feine schwarze, sich verbreiternde Linie. Dasselbe tritt dann nach dem brechbareren Ende fortschreitend auch bei anderen Linien auf. Bei folgenden Metalllinien konnte Cornu diese Umkehrung hervorbringen (die Zahl bedeutet die Wellenlänge $\lambda$ in Milliontel Millimeter ausgedrückt):

| | | | |
|---|---|---|---|
| Natrium Linie D | | | $\lambda = 589$ |
| Thallium | grüne Linie | | 535 |
| Blei | violette " | | 406 |
| Silber | grüne " | | 546 |
| | " " | | 521 |
| | violette " | | 424 |
| Aluminium | violette " | zw. $H_1$ und $H_2$ | 396 |
| | " " | | 394 |
| Magnesium | 3fache grüne Linie | | 518·3 (die wenigst brechbare) |
| | 3fache ultra-violette Linie bei L | | 383·8 (die wenigst brechbare) |
| Cadmium | grüne Linie | | 509 |
| | bläulich-grüne " | | 480 |
| | blaue " | | 467·7 |
| Zink | grüne " | | 481 |
| | " " | | 472 |
| | blaue " | | 467·8 |
| Kupfer | grüne " | | 510 |

Eisen, Kobalt, Wismuth, Antimon und Gold konnten nicht zur Umkehrung gebracht werden, wohl aber alkalische Salze, namentlich Chlorverbindungen, vorzüglich Chlornatrium ($\lambda$ = 589 und 422) und Chlorlithium ($\lambda$ = 670 und 458). — Die Erscheinung entsteht nach Cornu dadurch, daſs auf einem sehr engen Raum unter der Kohlenspitze eine auſserordentlich hohe Temperatur entwickelt wird und eine sehr reichliche Dampfbildung diesen Brennpunkt dauernd umgiebt. Die nach auſsen rasch abgekühlten Schichten dieses Dampfs verursachen die Absorption der im Centrum erzeugten Strahlen (1).

(1) Die Schlüsse, zu welchen Cornu sich bezüglich der Umkehrung der Strahlen der Sonne berechtigt glaubt, haben eine Discussion mit Janssen hervorgerufen (Compt. rend. 73, 432, 545, 7[illegible]).

A. Lallemand (1) hat eine physikalisch sehr interessante Arbeit veröffentlicht über die *Beleuchtung durchsichtiger Körper*, welche in Richtungen senkrecht zum beleuchtenden Lichtstrahl beobachtet wird. Die Stärke dieser Beleuchtung ist für verschiedene Stoffe sehr verschieden an Intensität und Farbe und, wenn das einfallende Licht polarisirtes ist, bei allen Körpern in der Polarisationsebene ein Maximum, senkrecht dazu ein Minimum. Zu den beleuchtungsfähigsten Körpern gehört Collodium, zu den mindest beleuchtungsfähigen Quarz (Bergkrystall), Steinsalz, Kalkspath. Der Beleuchtungscoëfficient hängt von der chemischen Natur, Molekularconstitution und dem Brechungsverhältnifs ab. Salze, welche durch Auflösung in Wasser dessen Brechungsverhältnifs erhöhen, vermehren noch mehr seine Beleuchtungsfähigkeit. Die aus dem Petroleum gewonnenen Kohlenwasserstoffe illuminiren sich um so mehr, je gröfser ihre Dichte und ihr Brechungsindex ist. — Für nicht fluorescirende Körper ist das seitliche Licht immer vollständig polarisirt und in der Richtung senkrecht zur Polarisationsebene von der Intensität = 0. Die Beobachtung lehrte aber, dafs nur äufserst wenige Körper ganz frei von Fluorescenz sind, dafs die meisten, auch z. B. Kronglas und Flintglas, eine farbige Fluorescenz zeigen. Diese Fluorescenz ist entweder eine *isochromatische*, d. h. von gleicher Farbe mit dem erregenden Strahl und kann in diesem Falle durch den betreffenden homogenen, aus dem Spectrum auf gewöhnliche Weise ausgesonderten Strahl hervorgerufen werden; oder sie ist eine *hypochromatische*, mit Verminderung der Brechbarkeit verbundene, welche aber nur durch Concentration der ultravioletten Strahlen hervorgerufen werden kann. — Bei Chlorophyll wurde die allgemein gültige Thatsache, dafs der Absorptionsverlust

Beleuchtung, Absorption und Fluorescenz.

(1) Ann. chim. phys. [4] **22**, 200.

Beleuchtung, Absorption und Fluorescenz.

des durch einen Körper gegangenen Lichtes gerade von der zur seitlichen Beleuchtung und zur Fluorescenz aufgewandten Strahlenmenge herrührt, besonders evident für die zwischen B und C des Chlorophyllspectrums absorbirten rothen Strahlen nachgewiesen, die in seinem Fluorescenzspectrum vorherrschen. — Das schwefels. Chinin, Uranglas, saures chroms. Kali, Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff löschen das Fluorescenzlicht des Chlorophylls nicht aus; dagegen löscht Chlorophyll die Fluorescenz des Chinins ganz und die des Uranglases gröfstentheils aus und verhindert die Umwandlung des löslichen Schwefels in unlöslichen, welche die brechbarere Hälfte des Spectrums (von F an) in jener Lösung hervorruft. — Normal zur Polarisationsebene des einfallenden Lichtes zeigen fast alle isochromatisch fluorescirenden Körper ein von Weifs nicht merklich verschiedenes Licht. Das Verhältnifs seiner Intensität zu der Maximalintensität des seitlichen Lichtes (welche parallel zur Polarisationsebene stattfindet) wurde gefunden : bei Collodium = 0·07, Aethylalkohol = 0·16, Amylalkohol = 0·34, Schwefelkohlenstoff 0·60. Diese Verhältnisse leiden bei der geringsten Verunreinigung beträchtliche Veränderungen und könnten wohl, da ihre Bestimmung mittelst des Lallemand'schen Apparates sehr einfach ist, als Indicationen für die Reinheit der Stoffe dienen. — Höchst interessant sind die Verhältnisse, welche bei Körpern zu beobachten sind, welche in Rohrzuckerlösung die Polarisationsebene drehen, doch mufs dieserhalb auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

J. Tyndall (1) hat in einem Vortrage in der Royal Institution die optischen Eigenschaften des von einem Lichtstrahl durchdrungenen *Staubs und Rauchs* vorgeführt. Der beleuchtete Cylinder giebt polarisirtes Licht aus. Bei Staub findet das Maximum der Polarisation in Richtungen

(1) Pharm. J. Trans. [3] 2, 4, 27, 46.

senkrecht zum Strahl statt, bei Rauch dagegen schief zum Strahl, wobei die Richtung von der Dichte des Rauchs abhängt. Der Vortrag bespricht in seinem weiteren Verlauf besonders die Mittel, um Staub und Rauch vom Eintritt in die menschliche Lunge und in das Blut bei Wunden zu verhindern. Beleuchtung, Absorption und Fluorescenz.

H. Morton (1) hat gefunden, dafs Curcumatinctur, Asphaltlösungen, Petroleum und Chlorophyllauszug in sehr verdünntem Zustand sämmtlich dieselbe *blaue Fluorescenz* zeigen, wie die sauren Chininsalze, von continuirlichem Spectrum, worin die brechbaren Strahlen vorberrschen. Dafs dieselben Lösungen concentrirt sehr lebhaft in anderen Farben fluoresciren, rührt nach Ihm von Absorption in den (stets gefärbten) Flüssigkeiten selbst her, indem das Spectroskop nie Verstärkung der scheinbar hervortretenden Strahlenpartieen, sondern nur Absorption anderer Theile nachwies. Das in festem Zustand stark fluorescirende salpeters. Uranoxyd verliert diese Eigenschaft in Lösung gänzlich.

Nachtragend zum vorjährigen Bericht sei erwähnt, dafs L. Schönn (2) Seine Wahrnehmungen über *Blattgrün und Blumenblau* mitgetheilt hat. Er fand im alkoholischen Auszug grüner Blätter bei der spectroskopischen Untersuchung immer nur drei Absorptionsstreifen, während Hagenbach (3) in frischer Lösung deren sechs nachgewiesen hat. Doch hat Er zuerst bemerkt, dafs der Absorptionsstreifen im Roth in der Mitte etwas Licht durchläfst, sich also eigentlich aus zwei Streifen zusammensetzt. Beim Durchgang des Lichtes durch frische Blätter wurde anfangs nur der rothe Streifen, bei fortgeschrittener Vertrocknung und Vergilbung das ganze Spectrum der alko-

(1) Sill. Am. J. [2] **2**, 198 u. 355; Chem. News **24**, 77, 171, 291; Phil. Mag. [4] **42**, 393. — (2) Zeitschr. anal. Chem. **9**, 327. — (3) In der Jahresber. f. 1870, 171 angezeigten Arbeit.

Absorption und Fluorescenz.

holischen Lösung gesehen, woraus sich der Schlufs ziehen liefs, dafs das Lösungsmittel die Eigenschaften des Chlorophylls nicht ändert, indem ganz frische Blätter durch das in ihnen enthaltene Wasser durchsichtigere Zellenzwischenräume haben. Frémy's (1) Ansicht, dafs Chlorophyll aus einem gelben und einem blauen Farbstoff bestehe, wird dahin modificirt, dafs das Chlorophyll durch Säuren in optischer Hinsicht eine geringe Veränderung erleide, insofern ein neuer Absorptionsstreifen im Grün auftrete. — Das goldgelbe Filtrat des mit Natronlauge behandelten alkoholischen Auszugs zeigt zwei Absorptionsstreifen, einen der Mitte des Streifens im Roth, einen der Mitte zwischen den Banden im Roth und Orange der unveränderten Chlorophylllösung entsprechend. Der durch Alkohol ausgezogene blaue Farbstoff von Hyacinthen und Veilchen zeigt drei Absorptionsstreifen, sämmtlich etwas rechts von denjenigen des Blattgrüns gelegen. Durch Zusatz von Säure roth gefärbt, läfst die Lösung in dickerer Schicht nur rothes Licht durch, in dünnerer Schicht hellt sich das Spectrum vom violetten Ende her auf und es bleibt ein breites Absorptionsband rechts von den Natriumlinien, das bei fortgesetzter Verdünnung gleichmäfsig heller wird.

Die Rückseite der meisten *grünen Blätter* zeigt, durch ein Handspectroskop betrachtet, wie J. J. Müller (2) gefunden hat, ein continuirliches Spectrum von B bis F, ohne die dem Chlorophyll eigenthümlichen Absorptionsbänder. Die Helligkeit war etwas geringer als die der entsprechenden Theile eines von weifsem Papier gelieferten Spectrums, aber von fast gleichen Verhältnissen in der Vertheilung.

E. Gerland und N. W. P. Rauwenhoff (3) haben das *Chlorophyll und einige seiner Derivate* vorzugsweise

(1) Jahresber. f. 1860, 533. — (2) Pogg. Ann. **142**, 615; N. Arch. ph. nat. **41**, 430. — (3) Pogg. Ann. **143**, 231; Ausz. aus Arch. néerland. **6**.

spectroskopisch untersucht. Die Spectra der verschieden concentrirten Lösungen wurden nach J. Müller's graphischer Methode (1) zur Anschauung gebracht. Die Spectren des frischen und des modificirten (2) Chlorophylls stimmten mit denen von Hagenbach überein und wiesen auch die von Schönn beobachtete Theilung des Streifens im Roth auf. Bei Eindampfung der frischen alkoholischen Lösung, wobei ein Niederschlag von modificirtem Chlorophyll entsteht, wurde Aldehydgeruch wahrgenommen, woraus zu schliefsen, dafs modificirtes Chlorophyll durch Oxydation (3) des frischen entstehe. Die Resultate der spectroskopischen Untersuchung von festem Chlorophyll, Phyllocyanin, Phylloxanthin, sowie des von Filhol erhaltenen grünen Stoffs, über welche graphische Darstellungen mitgetheilt sind, findet man weiter unten in dem Bericht über eine anschliefsende Abhandlung Gerland's.

Chemische Wirkungen des Lichts.

H. E. Roscoe und T. E. Thorpe (4) haben die *chemische Gesammtintensität des Tageslichts während der Sonnenfinsternifs* am 22. Dec. 1870 zu Catania beobachtet. Nachdem die an drei vorhergehenden Tagen angestellten Bestimmungen der normalen chemischen Intensität auch für Catania das früher (5) für Lissabon gefundene Gesetz bestätigt hatten, wonach die chemische Gesammtintensität proportional der Erhebung der Sonne über den Horizont ist, ergaben die Beobachtungen während der Finsternifs, dafs die Verminderung jener Gröfse direct proportional der Gröfse der Verfinsterung ist; d. h. nennt man $J'$ die chemische Gesammtintensität des Tageslichtes im Augenblick, wo nur noch ein Stück $S'$ der Sonnenscheibe unver-

(1) Pogg. Ann. **72**, 76. — (2) So benannt von Stokes, Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **4**, 218 und durch einen hellblauen Streifen im Spectrum zwischen b und F charakterisirt; siehe Hagenbach, Pogg. Ann. **141**, 269. — (3) In der Abhandlung S. 284 steht *Reduction*, offenbar ein Druckfehler. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **19**, 511; Phil. Mag. [4] **42**, 382. — (5) Jahresber. f. 1870, 160.

Chemische Wirkungen des Lichts.

finstert ist, $J$ diejenige Intensität, welche in demselben Augenblick stattfinden würde, wenn die Sonne unverfinstert bliebe, also ihre volle Fläche $S$ zur Wirkung käme, so ist:

$$\frac{J'}{J} = \frac{S'}{S}.$$

Die chemische Intensität des *diffusen* Lichtes nimmt bis zu einem gewissen Stadium der Verfinsterung schneller, dann bis zur Totalität langsamer ab als die proportional niederschreitende *Gesammt*intensität; was ohne Zweifel von der Bedeckung eines stark wirksamen Theils des Himmels durch den Mond herrührt.

Gestützt auf die Thatsache, dafs freies Chlor durch Insolation eine erhöhte Activität erhält, hat E. Budde (1) die *Einwirkung des Lichtes auf Chlor und Brom* untersucht, indem Er aus dem Satze, dafs die Moleküle dieser Gase aus zwei Atomen bestehen, auf eine Halbirung mancher Moleküle durch das Licht schlofs, deren freie Atome dann die erhöhte Activität bedingen mufsten. War diese Vermuthung richtig, so mufste freies Chlor durch Bestrahlung mit wärmelosen Strahlen sein specifisches Volumen vergröfsern, sich also ausdehnen, im Dunkeln sich aber wieder contrahiren. Die Beobachtungen an einem dem Differentialthermometer analog construirten Apparat bestätigten vollkommen diese Voraussicht. Da die Abwesenheit jeglicher Wärmewirkung auf verschiedene Weise controlirt wurde, so bleibt aufser der gegebenen höchstens noch die Erklärung übrig, dafs die von Melloni nur auf das Verhalten einer berufsten Thermosäule begründete Theilung des Spectrums in einen wärmenden und einen wärmelosen, sog. chemischen Theil mangelhaft, d. h. nur für Rufs richtig wäre, der vielleicht zufällig die sog. chemischen Strahlen nicht absorbirte. Weitere in Aussicht gestellte Versuche sollen diese Frage entscheiden.

(1) Pogg. Ann. **144**, 213; N. Arch. ph. nat. **42**, 406; J. pr. Chem. [2] **4**, 231; Phil. Mag. [4] **42**, 290.

Chemische Wirkungen des Lichts.

Ueber die *Lichtempfindlichkeit der Silberhaloïdsalze und den Zusammenhang von optischer und chemischer Lichtabsorption* hat C. Schultz-Sellack (1) folgende Resultate gefunden : 1) Die Curve der chemischen Intensität des Spectrums für Chlor-Knallgas, welche die relative chemische Wirkung angiebt, die die verschiedenen Farben *bei vollständiger Absorption ausüben*, verläuft anders als die Curve, welche die Beobachtungen von Bunsen und Roscoe (2) direct wiedergiebt, und schliefst sich wahrscheinlich mehr der Wärmeintensitätscurve an. 2) Die Lichtempfindlichkeit durch die photographische Erregung bestimmt, erstreckt sich beim Chlorsilber vom Ultraviolett bis $^{2}/_{3}$ HG (3), beim Jodsilber bis $^{1}/_{8}$ GF, beim Bromsilber bis $^{4}/_{5}$ GF, beim Jodbromsilber und Jodchlorsilber bis über E hinaus. 3) Die Dunkelfärbung der dem Spectrum ausgesetzten Silberhaloïdsalze findet beim Chlorsilber innerhalb der Ausdehnung der photographischen Erregbarkeit statt; wahrscheinlich auch bei den übrigen Haloïdsalzen. 4) Bei den Silberhaloïdsalzen ist die Lichtabsorption stets mit chemischer Zersetzung verknüpft. Eine merkliche Lichtabsorption üben die Silberhaloïdsalze auf das Spectrum nur innerhalb der angegebenen Grenzen der photographischen Erregbarkeit aus. 5) Es wird nur ein kleiner Theil des absorbirten Lichtes in Chemismus umgesetzt; dieser Bruchtheil ist für verschiedene Farben verschieden, ist aber (nach 2) niemals gleich Null. 6) Eine dünne Jodsilberschicht absorbirt das Licht, welches brechbarer ist als G, sehr stark, das Licht zwischen G und $^{1}/_{8}$ GF nur schwach,

(1) Pogg. Ann. **143**, 161; Deutsch. ch. Ges. Ber. **4**, 210; Berl. Acad. Ber. 1871, 56; Sill. Am. J. [2] **3**, 457; N. Arch. ph. nat. **41**, 65; Phil. Mag. [4] **41**, 549; Zeitschr. Chem. 1871, 381. — (2) Jahresber. f. Physik von Fr. Zamminer f. 1857, 158; Jahresber. f. 1857, 37. — (3) Diefs bezeichnet den Punkt des Spectrums, welcher um den angegebenen Bruchtheil des Abstandes beider Linien von der zuerst genannten entfernt ist.

Chemische Wirkungen des Lichts.

das letztere ist aber photographisch stark wirksam. Beim Photographiren auf Jodsilber wirkt deshalb die Einschaltung einer dünnen Jodsilberschicht wie die Beleuchtung mit dem annähernd homogenen Licht G bis $^1/_8$ GF. 7) Bei höherer Temperatur wird die Färbung der Silberhaloïdsalze tiefbraun, es erstreckt sich die Lichtempfindlichkeit alsdann wahrscheinlich bis in das Roth des Spectrums. 8) Die Bezeichnung der stärker brechbaren Strahlen des Spectrums als *chemische Strahlen* hat nur insofern Bedeutung, als die bekannten lichtempfindlichen Substanzen vorzugsweise gerade diese Strahlen absorbiren.

Derselbe Beobachter hat Seine Studien auf diesem Gebiete fortgesetzt (1) durch die Untersuchung der *chemischen und mechanischen Veränderung der Silberhaloïdsalze durch das Licht*, deren Resultate Er folgendermafsen zusammenfafst : 1) Chlor-, Brom- und Jodsilber werden durch Licht in einen Dissociationszustand versetzt; die Dissociationsspannung von Chlor und Brom ist gering, die von Jod äufserst klein. 2) Wenn die chemische Zersetzung der Silberhaloïdsalze durch Gegenwart von freiem Chlor, Brom, Jod verhindert ist, erfahren dieselben durch Licht eine *mechanische Zertheilung*; bei Gegenwart von Chlor-Brom-Jod-absorbirenden Stoffen ist diese Veränderung gering, durch festes Einschliefsen, Ueberziehen mit Harzlack wird die Zertheilung verhindert. Wirksam ist nur das Ultraviolett und das Violett bis etwas über die Linie G des Spectrums hinaus. 3) Bei der immer feiner werdenden Zertheilung der Jodsilberschicht erscheinen in der Durchsicht eine Reihe von Farben, welche als durch Beugung entstanden anzunehmen sind. 4) Auch ohne Lichtwirkung kann das Jodsilber auf Collodium in verschieden feiner Vertheilung mit denselben Farbenerschei-

(1) Pogg. Ann. **148**, 439; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 343; Zeitschr. Chem. 1871, 505; N. Arch. ph. nat. **42**, 406; Phil. Mag. [4] **41**, 550; Dingl. pol. J. **200**, 386.

Chemische Wirkungen des Lichts.

nungen erhalten werden, durch schnelle Fällung oder durch langsames Auflösen der gefällten Schicht. 5) Das Verhalten des Jodsilbers bei Jodüberschufs kann zur Herstellung von photographischen Bildern benutzt werden, welche als *mechanische Jodsilberbilder* bezeichnet werden. Dieselben sind in unterschwefligs. Natron löslich. 6) Die *chemischen Jodsilberbilder*, erzeugt auf einer mit Silberlösung befeuchteten Jodsilberschicht oder auf einer Unterlage von Silber, bestehen in den vom Licht getroffenen Theilen aus Silberjodür, welches in unterschwefligs. Natron unlöslich ist. Das *chemische* Jodsilberbild besitzt auch nach dem Fortschaffen des löslichen Jodsilbers die photographische Entwickelungsfähigkeit, welche das *mechanische* Bild überhaupt nicht zeigt. 7) Der photographische Entwickelungsprocefs ist wesentlich mit chemischer Zersetzung verknüpft: eine äufserst dünne Oberflächenschicht von Silbersubjodür, -bromür oder -chlorür übt die eigenthümliche Anziehung auf nascirende Silber- und Quecksilbertheilchen aus. 8) Das photographische Entwickelungsvermögen für Quecksilber zeigen auch die Kupferhaloïdsalze auf einer Kupferunterlage (1).

Die durch feine mechanische Zertheilung hergestellten Jodsilberplatten gaben Schultz-Sellack Veranlassung zu einigen Beobachtungen und Bemerkungen (2) über die *Färbung trüber Medien* und *die sog. farbige Photographie.* Die erwähnten Schichten, welche bei dauernder Lichtwirkung immer feiner zertheilt werden, zeigen in der Durchsicht nach einander die Farben Braun, Roth, Grün, Blau, Grauweifs. Ihr Wechsel, sowie der Umstand, dafs sie sich ändern, wenn man die Luft in den Zwischenräumen durch Wasser oder Firnifs ersetzt, zeigt, dafs man es nicht mit Dicken-Farben, sondern mit Beugungsfarben zu thun

(1) Vgl. hiermit Lea's Theorie der photochemischen Action Jahresber. f. 1867, 109. — (2) Pogg. Ann. **143**, 449; N. Arch. ph. nat. **42**, 410.

Chemische Wirkungen des Lichts.

hat. Wenn man die Jodcollodiumschicht vor dem Eintauchen in das Silberbad nicht zu stark eintrocknen läfst, so kann man eine Jodsilbercollodiumschicht erhalten, welche auch im reflectirten Licht prächtige, bei wachsendem Einfallswinkel, sowie durch Dauer der Lichteinwirkung in stärker brechbare übergehende Farben zeigt. Die Farben, welche bei der sogenannten farbigen Photographie nach dem Verfahren von Becquerel (1) und von Poitevin (2) auf gebräuntem Chlorsilber sich bilden, haben wahrscheinlich denselben Ursprung. Die Abbildung der identischen Farben kann scheinbar auch mit der Jodsilberschicht erhalten werden, welche in der That nur für Indigblau und Violett des Spectrums empfindlich ist, vermöge der verschiedenen Intensität des violetten Lichtes, welches durch rothes, grünes und blaues Glas hindurch geht; doch zeigt diese Schicht meist nur einzelne Farben der Folge in einiger Reinheit, wie diefs durch Nièpce de St. Victor (3) auch von der photochromischen Chlorsilberschicht bekannt ist.

Die plötzliche Farben- und Durchsichtigkeitsänderung des Jodsilbers, welche Wernicke (4) beobachtet zu haben behauptet, wird von Schultz-Sellack (5) bestritten, der einen allmäligen Farbenübergang gefunden hat und im Uebrigen auf das oben angeführte Resultat bezüglich dieses Dissociationszustandes des belichteten Jodsilbers verweist.

Die *Anwendung von Eiweifs- und Tanninschichten in der Photographie* führt derselbe Beobachter (6) auf ihre Eigenschaften, die Oberfläche der Platten rein und vollkommen benetzbar zu erhalten, zurück, entgegen der Ansicht von Vogel (7), der dieselben nur als Jodabsorbenten

(1) Jahresber. f. 1854, 197. — (2) Jahresber. f. 1865, 278. — (3) Jahresber. f. 1851, 208; f. 1852, 212. — (4) Oben S. 152. — (5) Pogg. Ann. **144**, 331. — (6) Pogg. Ann. **143**, 171. — (7) Jahresber. f. 1865, 280.

für wirksam hält. Eine getrocknete Schicht von Eiweifs, Gummi, Tannin oder Pflanzenextracten verhält sich gegen Feuchtigkeit gerade so wie eine ganz frisch gereinigte Glasfläche oder ein frisch gespaltenes Glimmerblatt; d. h. der Wasserdampf schlägt sich auf ihnen nicht in Bläschen oder Tröpfchen, sondern in ganz gleichförmig benetzender Schicht nieder, so dafs eine mit Eiweifslösung überzogene Platte nach dem Behauchen Newton'sche Farbenringe zeigt. Chemische Wirkungen des Lichts.

L. Moschini (1) hat gefunden, dafs das *Olivenöl durch das Sonnenlicht vollkommen entfärbt* wird. Ein Parallelversuch mit zwei Portionen desselben Oels, von denen die eine einen Monat lang offen dem Licht ausgesetzt, die andere in dunkeler Flasche verschlossen war, gab folgende Farbenreactionen :

| Durch Einwirkung von : | Schwefelsäure, | Salpetersäure, | Aetznatron |
|---|---|---|---|
| wurde unentfärbtes Oel | grünlich | grünlich | hellgelblich |
| „ entfärbtes Oel | schmutzig-röthlichgelb | weifs | weifs. |

Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd wirkte auf beide gleich, d. h. machte sie binnen zwölf Stunden erstarren. Das entfärbte Oel nimmt leicht das Fuchsin an und färbt sich roth; hiernach wird die Anwendbarkeit des Jacobsen'schen Verfahrens (2) zur Erkennung freier Fettsäuren hinfällig; sowie man denn auch das Olivenöl nicht mehr mit Sicherheit durch die Einwirkung von Schwefelsäure, Salpetersäure und Aetznatron unterscheiden kann.

Wenn das Sonnenlicht noch länger (zwei bis drei Monate) auf das Olivenöl eingewirkt hat, verliert diefs selbst die Fähigkeit, durch salpetersaures Quecksilberoxyd zum Erstarren gebracht zu werden. Es blieb in Berührung damit 14 Tage flüssig und färbte sich röthlichgelb; zugleich

(1) Gazz. chim. ital. 1871, 508. — (2) Jahresber. f. 1866, 827.

Chemische Wirkungen des Lichts.

färbte es blaues Lackmuspapier. Diefs zeigte, dafs nach und nach das Oleïn dem Elaïdin ähnlich wird und freie Säuren entstehen, welche dem Oel ranzigen Geruch und Geschmack ertheilen.

Ueber die *Einwirkung des Lichtes auf das Chlorophyll* liegen mehrere Arbeiten vor. E. Lommel (1) geht von dem Princip aus, dafs nur ein absorbirter Strahl in einem Medium chemisch wirksam werden könne, indem sich seine nur mittelst des Thermomultiplicators richtig mefsbare mechanische Intensität, d. i. die mittlere lebendige Kraft seiner Bewegung, in mechanische Arbeit verwandelt. Er zieht aus den von W. Pfeffer und J. Sachs angestellten Versuchen (2) über die Kohlensäurezerlegung in grünen Blättern durch verschiedenfarbige Strahlen das mit den Schlüssen dieser Beobachter nicht in vollem Einklang stehende Resultat, dafs auf Chlorophyll in der That unter allen Strahlen gleicher mechanischer Intensität diejenigen die wirksamsten sind, welche von diesem Körper am vollständigsten absorbirt werden. Das feste Chlorophyll absorbirt nach Lommel's Beobachtung nur im Roth zwischen B und C und im Violett; die drei mittleren Streifen wurden nicht gesehen. Zur Demonstration dieser, sowie der Absorptionserscheinungen anderer in Wasser oder Alkohol löslicher Farbstoffe empfiehlt derselbe Physiker (3) damit gefärbte Gelatinblättchen.

E. Gerland (4) hat im weiteren Verfolg der oben besprochenen Arbeit (5) die verschiedenen *Stadien der Einwirkung des Lichtes auf Chlorophylllösungen* untersucht. Er fand, dafs eine frische alkoholische Chlorophylllösung ihre prachtvoll grüne Farbe dem kräftigen Sonnenlichte

(1) Schriften d. phys.-med. Ges. zu Erlangen 1871; Pogg. Ann **143**, 568. — (2) Sachs, Arbeiten d. botan. Inst. in Würzburg, Heft 1 (1871). — (3) Pogg. Ann. **143**, 656; Sitzungsber. d. phys.-med. Ges. zu Erlangen Heft 3, 105. — (4) Pogg. Ann. **143**, 585. — (5) Dieser Jahresber. S. 178.

ausgesetzt bereits nach 5 Minuten ändert, nach 10 Minuten olivenfarbig, 15 Minuten braun und nach einer Stunde hellgelb wurde und dann keine Spur von Fluorescenz mehr zeigte. Die Absorptionsstreifen des Spectrums wurden hierbei allmälig undeutlicher, heller und schmäler und verschwanden in der Reihenfolge ihrer Intensität, also der erste zuletzt. Nach achttägiger Insolation war die Lösung fast farblos, in dickeren Schichten bräunlichgelb und im Spectrum identisch mit dem gelben von Filhol (1) erhaltenen Stoff. Die bräunlichgrüne Lösung von Chlorophyll, welche mehrere Wochen lang in der mäfsigen Helle eines Glasschranks gestanden hatte und welche Gerland *halbmodificirt* nennt, verfärbte sich der Sonne ausgesetzt viel langsamer, als frisches. Nach 22stündiger Insolation war die Lösung braun mit einem Stich in's Grüne. Der dritte Absorptionsstreifen war schon nach wenigen Stunden verschwunden, die anderen verblafsten, so dafs nach drei Tagen auch der erste nur noch bei dicken Schichten wahrnehmbar war. Das vollständig modificirte Chlorophyll verblafste, ohne eigentliche Verfärbung, sehr langsam. Nach 40tägiger Bestrahlung durch Sonnen- oder Tageslicht war die Fluorescenz und der erste Absorptionsstreifen noch nicht völlig verschwunden. Die ätherische Auflösung des frischen Chlorophylls, deren Spectrum in der Intensität der Absorptionsstreifen kleine Unterschiede gegen die alkoholische zeigte, änderte ihre Farbe langsamer, als jene, nach anderthalbstündiger Insolation war die Farbe etwas dunkeler geworden; weiterhin wurde sie rascher braun und näherte sich, wie auch das Spectrum, dem halbmodificirten Chlorophyll. Festes Chlorophyll aus alkoholischer oder ätherischer Lösung auf Papier niedergeschlagen verblafst sehr rasch und vollständig im Sonnenlicht, langsamer im diffusen Tageslicht.

Chemische Wirkungen des Lichts.

(1) Jahresber. f. 1868, 789.

Chemische Wirkungen des Lichts.

Aetherische Auflösung von Phylloxanthin (1) zeigte sich in ihrem Verhalten identisch mit modificirtem Chlorophyll. Die alkoholische Lösung des nach Filhol dargestellten grünen Stoffs (2) verblafste bei genügend langer Insolation vollständig, bis sie wasserhell wurde und weder Absorption noch Fluorescenz mehr zeigte. Aus diesen Beobachtungen, sowie aus dem chemischen Verhalten der Lösungen zum Sauerstoff zieht Gerland folgende Erklärung des Vorgangs der Verfärbung und Modification. In Luft und Licht ist das Chlorophyll zweien seine Veränderung bewirkenden Kräften ausgesetzt: der chemischen Anziehung des Sauerstoffs auf seine Theilchen und den dieselben umzulagern strebenden Lichtschwingungen. Doch ist das Zusammenwirken beider nöthig, um das Chlorophyll chemisch zu verändern. In der Dunkelheit sowohl als bei Ausschlufs von Sauerstoff verändert es sich nicht. Befindet sich eine beleuchtete Chlorophylllösung mit Luft in Berührung, so tritt zuerst Sauerstoff mit ihr in Verbindung, das Chlorophyll beginnt sich zu modificiren. Genügend intensives Licht unterbricht diesen Procefs und veranlafst die Verfärbung. Schwaches Licht läfst die Oxydation ihren Gang weiter gehen, welche das eigentliche Wesen der Modification bildet.

Die fernere Untersuchung ergab, dafs es die in der Lösung ausgelöschten Strahlen sind, welche zu dieser chemischen Arbeit verbraucht werden; denn das Chlorophyll wird durch alle Strahlen verfärbt, welche es in Schichten von der Dicke von einigen Millimetern absorbirt. — Im Gegensatz zu Hagenbach (3), Lommel (4), jedoch in Uebereinstimmung mit Schönn (5) fand Gerland das Absorptionsspectrum des festen Chlorophylls mit dem des

(1) Nach Frémy, Jahresber. f. 1860, 533. — (2) Jahresber. f. 1868, 790. — (3) Jahresber. f. 1870, 172. — (4) Siehe oben S. 186. — (5) Siehe oben S. 177.

gelösten übereinstimmend. Die gänzlich abweichende Beobachtung Müller's (1) wird aus den Versuchsumständen genügend erklärt. Das Gefäfssystem der Blätter, welche im durchgehenden oder reflectirten Licht betrachtet werden, beeinflufst das Aussehen des Spectrums etwas. Im Uebrigen ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, dafs das Chlorophyll in den Blättern von dem der alkoholischen oder ätherischen Lösung verschieden sei. — Die Assimilationsthätigkeit (Kohlensäurezerlegung) in den Pflanzen ist im gelben Lichte, selbst bei vorausgesetzter gleicher mechanischer Intensität, bei weitem am stärksten. Hieraus und aus einem vorher ausgesprochenen Resultat folgt, dafs die Anwendung des von Lommel (2) aufgestellten Satzes auf Pfeffer's Assimilationsversuche nicht so direct statthaft ist, insofern die chemische Arbeit des Lichtes nicht ausschliefslich in Kohlensäurezerlegung, sondern auch in Verfärbung und Oxydation besteht. Chemische Wirkungen des Lichts.

K. Vierordt (3) hat Seine hier (4) schon charakterisirte, seitdem in einer besonderen Schrift (5) dargelegte Methode der Messung der Lichtabsorption angewandt zur *quantitativen Bestimmung von Farbstoffen.* Das Verhältnifs der Spaltbreiten, wobei die durch das zu untersuchende Medium gegangenen Strahlen mit den durch die frei bleibende Spalthälfte gegangenen Strahlen desselben Spectralbezirks gleiche Intensität zeigen, giebt den Exstinctionscoëfficienten $E$ (6) dieses Mediums. Bezeichnet $A$ den Quantitative Spectralanalyse.

(1) Siehe oben S. 178. — (2) Siehe oben S. 186. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 327; Nachtrag hierzu daselbst 519; Zeitschr. Chem. **7**, 500; Phil. Mag. [4] **41**, 482; Sill. Am. J. [2] **2**, 138; Bull. soc. chim. [2] **16**, 96. — (4) Jahresber. f. 1870, 171. — (5) Vierordt, Anwendung des Spectralapparates zur Messung und Vergleichung der Stärke des farbigen Lichtes, Tübingen, Laupp. — (6) Nach Bunsen und Roscoe (Pogg. Ann. **101**, 238) wird der Exstinctionscoëfficient definirt als der negative Logarithmus der Lichtstärke, welche nach Durchstrahlung einer 1 cm dicken Schicht des absorbirenden Mediums übrig bleibt.

Quantitative Spectralanalyse.

Absorptionscoëfficienten des Farbstoffs, dessen Lösung dieses Medium bildet, für den betreffenden Spectralbezirk, $C$ die Concentration derselben, so ist $C = A . E$. Es ist daher bei jedem Farbstoff für eine einzige bekannte Concentration $C'$ der Exstinctionscoëfficient $E'$ zu bestimmen, um die Constante des betreffenden Farbstoffs $A = C' : E'$ zu erhalten, vermöge welcher dann für jede beliebige Lösung durch Messung von $E$ die Concentration $C$ gefunden werden kann. Da das Verhältnifs $C : E$ nur innerhalb einer gewissen Breite der Concentrationsvariationen constant ist, so kann man den Werth desselben nur für eine einzige sehr verdünnte Lösung bestimmen und dann die zu untersuchende Lösung durch bekannte Mengen des Lösungsmittels auf einen ähnlichen Grad der Verdünnung bringen, ehe man dessen $E$ mifst. In diesem Falle ist obige Formel streng richtig.

W. Preyer (1) betont Seine Priorität bezüglich des Princips der Methode, aus dem Grade der Verdunkelung eines Spectralabschnittes durch einen transparenten Farbstoff die Menge dieses letzteren zu bestimmen (2), was von Vierordt (3) bezüglich des Princips bereitwillig zugestanden wird, während die Praxis der Methode eine ganz verschiedene sei.

H. Schiff (4) macht gelegentlich der vorstehend besprochenen Mittheilungen darauf aufmerksam, dafs Er schon 1863 eine auf anderem Princip beruhende quantitative spectralanalytische Methode beschrieben habe (5). Ihre Anwendbarkeit beschränkt sich auf Farbstoffe, die bei einer gewissen Verdünnung scharf begrenzte dunkele Zonen deutlich hervortreten lassen, welche erst bei sehr weitgehender Verdünnung wieder verschwinden. Bei mittlerer Tem-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 404. — (2) Jahresber. f. 1866, 787. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 457. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 474; Bull. soc. chim. [2] 16, 97. — (5) In der Jahresber. f. 1863, 411 besprochenen Arbeit.

peratur und einer Schichtendicke von 1 cm zeigt essigsaures Rosanilin in Lösung von 1 : 45000 zwischen D und E eine scharf begrenzte dunkele Zone, zu welcher sich bei 1 : 80000 eine zweite schmälere bei F gesellt. Die erstere Zone wird bei 1 : 200000 schon ziemlich blafs, ihre Spuren lassen sich aber bis 1 : Million verfolgen. Rosanilinnitrat zeigt das Band zwischen D und E bei 1 : 20000 und bis zu 1 : 400000 wahrnehmbar. In Wasser nicht lösliches Anilinblau gab bei 1 : 25000 ein auf das ganze Gelb sich erstreckendes Absorptionsband, welches bei 1 : 75000 schon sehr schmal wird und bei 1 : 300000 verschwindet. Cyanin (Chinolinblau) giebt bei 1 : 12000 eine dunkele Zone zwischen D und E, deren letzte Spuren bei 1 : 500000 verschwinden. Bei Blutroth liegt die Grenze der Empfindlichkeit bei 1 : 1400000. — Hat man in dieser Weise für die reinen Farbstoffe bestimmt, bei welcher Verdünnung die Spectralreaction zuerst deutlich auftritt, und vergleicht damit, bei welcher Verdünnung ein zu prüfendes Präparat die gleiche Reaction giebt, so hat man in einer etwaigen geringeren Verdünnung ein Mafs für den relativen Gehalt an wirklich färbender Substanz, und ein Gehalt an fremdartigen nicht färbenden Substanzen kann hiermit annähernd bestimmt werden. Quantitative Spectralanalyse.

A. Forster (1) widerlegt die Behauptung Wyrouboff's (2), dafs die *Fähigkeit des Flufsspaths beim Erhitzen zu phosphoresciren* von der beigemengten färbenden organischen Substanz abhänge, theils an den Wyrouboff'schen Beobachtungen selbst, theils durch die unbestreitbare, von Ihm auf's Neue bestätigte Thatsache, dafs man Flufsspäthen, deren Phosphorescenz durch zu starke Erwärmung zerstört worden ist, dieses Vermögen durch einige Entladungen einer Leidener Flasche wieder ertheilen kann. Phosphorescenz.

(1) Pogg. Ann. **143**, 658. — (2) Jahresber. f. 1866, 957.

Drehung der Polarisationsebene.

O. Popp (1) hat gefunden, daſs das *Ricinusöl* zu den die Polarisationsebene des Lichtes drehenden Körpern gehört. Das molekulare Drehungsvermögen wurde = 12°·15 gefunden, leider zu klein, als daſs es mit Sicherheit zur Erkennung von Verfälschungen dienen könnte. Eben so constant wie diese Eigenschaft zeigten alle Handelssorten dieses Oels einen unveränderlichen Stickstoffgehalt, so daſs die Vermuthung nahe liegt, daſs dasselbe ein Alkaloïd enthält, welches das Drehungsvermögen, sowie die physiologischen Wirkungen bedingt (2).

(1) N. Arch. pharm. **145**, 288. — (2) Diese Vermuthung findet ihre Bestätigung durch die Untersuchungen von Tuson Jahresber. f. 1864, 457; f. 1870, 877.



# Unorganische Chemie.

---

Vorlesungsversuche. Diffusionserscheinungen.

Zur Demonstration der *Diffusionserscheinungen der Gase* in Vorlesungen, kittet F. Wöhler (1) auf den oberen Theil der Diffusionsröhre eine poröse Thonzelle, wie sie zu galvanischen Säulen dient. Selbst in ein Meter langen Röhren steigt nach dem Füllen derselben mit Wasserstoff aus dem untergesetzten Wassergefäfse die Flüssigkeit beinahe bis zur Thonzelle. Stülpt man über letztere eine Glasglocke und verdrängt aus dieser die Luft mit Wasserstoffgas, so beobachtet man alsbald aus der untern Mündung, der mit Luft gefüllten Glasröhre, welche in eine Wanne taucht, die zweckmäfsig durch Indigo gefärbtes Wasser enthält, eine lebhafte Gasentwickelung, indem Wasserstoff in die Röhre diffundirt. Diese Gasentwickelung ist jedoch nur von kurzer Dauer, da sich bald ein Gleichgewichtszustand herstellt. Entfernt man in diesem Augenblicke die Wasserstoffglocke, so erhebt sich sogleich eine blaue Flüssigkeitssäule in der Röhre, indem nun Diffusion des Wasserstoff- und Luftgemenges in reine Luft eintritt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 10; Bull. soc. chim. [2] 15, 27.

Reciproke Flammen.

V. Wartha (1) beschreibt einen Apparat zur Demonstrations des abwechselnden Brennens zweier Gase in einander und zur Herstellung umgekehrter Flammen. Derselbe soll sich von dem von Kekulé (2) und von Thomsen (3) zu demselben Zwecke angegebenen Apparate durch gröfsere Einfachheit und Sicherheit unterscheiden. In die untere Oeffnung eines ausgebauchten Cylinders, wie er bei Petroleumlampen gebraucht wird, ist ein zweifach durchbohrter Kork eingepafst, in welchem ein Glasrohr von ungefähr zwei bis drei mm Oeffnung und in einer Entfernung von fünf bis sechs mm von demselben ein Metallrohr (am besten ein Korkbohrer) von zwölf mm Oeffnung befestigt ist. Die Glasröhre ist oben zur Spitze ausgezogen, mit der Gasleitung verbunden und das ausströmende Gas so regulirt, dafs die Flamme etwa zwei bis drei Zoll Höhe besitzt. Stülpt man nun über die brennende Flamme den gut passenden Cylinder und dreht den Gashahn vollends auf, so erlischt die Gasflamme, während die durch den erzeugten Zug einströmende Luft mit schöner, wenig leuchtender Flamme weiter brennt. Zündet man das aus der oberen Cylinderöffnung, welche zweckmäfsig mit einer Schutzkappe von Kupferblech versehen ist, ausströmende Gas ebenfalls an, so hat man aufserhalb des Cylinders den umgekehrten Procefs, wie innerhalb desselben. Dreht man langsam den Gashahn zu, so verschwindet die Flamme an der Cylinderöffnung und die Luftflamme wandert zur Gasöffnung. Dieser Procefs kann mit grofser Sicherheit beliebig oft wiederholt werden. Es ist dabei zweckmäfsig, die ausgezogene Spitze des Gasleitungsrohres ganz wenig dem Luftbrenner beim Anzünden der Flamme zuzuneigen, während des Brennens sie jedoch davon abzukehren. Um die Luftflamme zum starken Leuchten oder

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 91. — (2) Jahresber. f. 1869, 192. — (3) Jahresber. f. 1870, 198.

Rufsen zu bringen, führt man flüssige oder feste Kohlenwasserstoffe mittelst Asbest in sie hinein; um dieselbe zu färben klopft man unter dem Luftzuströmungsrohr Flanellstückchen, welche mit gewissen Salzen imprägnirt sind. — Führt man während des Brennens der Luftflamme unten durch das Metallrohr eine zwei mm weite Glasröhre, an welcher ein zwei cm hohes Flämmchen brennt, so brennt dieses innerhalb des Luftmantels, während es verlöscht, wenn man die Röhre höher schiebt (1). Reciproke Flammen

Auch Himes (2) hat einen Apparat zur Demonstration umgekehrter Flammen angegeben. Ein Argandlampencylinder von 1 bis $1^1/_2$ Fufs Länge ist an seinen beiden Enden mit durchbohrten Korken versehen, so dafs oben Wasserstoff und unten Sauerstoffgas eintreten und das überflüssige Wasserstoffgas unten ausströmen kann. Der Cylinder wird erst mit Wasserstoff gefüllt, dieser an der unteren Oeffnung des Cylinders entzündet und nun der untere Kork unter Einströmen des Sauerstoffs eingesetzt. Sogleich verlischt der Wasserstoff und eine Sauerstoffflamme brennt nun im Centrum des Cylinders. Auch Luft oder Chlor kann in diesem Apparate verbrannt werden.

Um das Tönen der reciproken Flammen in Vorlesungen zu demonstriren, befestigt M. Ballo (3) in die Klemmschraube eines Stativs einen Petroleumlampencylinder, so dafs er einen ziemlich spitzen Winkel mit der Horizontalebene bildet, leitet dann durch das untere Ende desselben, welches mit einem durchbohrten Korke verschlossen ist, Leuchtgas, und entzündet dies an dem anderen mit Blech umwickelten Ende. Führt man nun ein Glasrohr, welches zu einer Spitze ausgezogen und mit einem Gasometer voll Sauerstoff verbunden ist, durch die Flammen in das Innere Tönen reciproker Flammen.

(1) Ich kann es bestätigen, dafs dieser Versuch sich eben so leicht wie elegant ausführen läfst. *A. M.* — (2) Chem. News **24**, 81. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 906.

des Cylinders, so entzündet sich der Sauerstoff und die Flamme erzeugt einen Ton, ganz ähnlich der Wasserstoffflamme in einer weiten Glasröhre. Ist das Leuchtgasrohr in der Mitte des Korkes angebracht, so gerathen die Flammen nur in der Axe des Cylinders in Schwingungen. Bei Anwendung von Luft mufs das Glasrohr entsprechend weiter (etwa drei bis vier mm im Lichten) genommen werden. — Die Erscheinung ist übrigens von der Stärke des Leuchtgas- und Sauerstoffstromes abhängig und ziemlich schwierig zu treffen.

Verbrennung von Magnesium in Kohlensäure.

Um die Verbrennung des Magnesiums in Kohlensäure zu zeigen, füllt Wartha (1) einen Argandlampencylinder, der auf einem Kork befestigt ist, von unten vermittelst eines gewöhnlichen, umgekehrt an einen eisernen Ringgestell aufgelegten Sodawasser-Syphons mit Kohlensäure, und führt dann den glühenden Magnesiumdraht so in diesen Cylinder ein, dafs er einigemal die Wände desselben berührt. Es setzt sich dann Magnesia und Kohle in so grofser Menge an das Glas, dafs man nicht nöthig hat, die letztere erst mit Salzsäure sichtbar zu machen.

Explosion von Wasserstoff und Leuchtgas.

F. Walz (2) verfährt zur Demonstration des explosiven Charakters einer Mischung von Leuchtgas und Sauerstoff so, dafs Er in die Luftöffnung eines angezündeten Bunsen'schen Brenners Sauerstoff, welcher sich unter Druck befindet, einströmen läfst. Zuerst brennt die Flamme ruhig weiter, bis plötzlich, wenn genug Sauerstoff eingeströmt, die Gasmischung mit lautem Knalle explodirt, meistens die Flamme auslöschend. Auf der Basis des Brenners brennt das Leuchtgas ruhig fort.

Wasserbildung.

F. Wöhler (3) hat einen Apparat zur Veranschaulichung der Wasserbildung beim Verbrennen von Wasserstoff beschrieben. Eine Wasserstoffflamme brennt unter

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 94. — (2) Am. Chemist [2] **1**, 243. — (3) Ann. Chem. Pharm. **157**, 111; Zeitschr. Chem. 1871, 96.

einem Trichter, der mit einem Gefäfs zur Aufnahme des Wassers und mit einem Aspirator, welcher die Dämpfe in letzteres hineinführt, verbunden ist. Von 20 l Wasserstoff bekommt man in $^1/_2$ Stunde ungefähr 15 bis 16 g Wasser. Auch zur Veranschaulichung der gleichzeitig gebildeten Kohlensäure beim Verbrennen von Leuchtgas oder einer Stearinkerze ist derselbe verwendbar.

Alternirende Oxydation und Reduction.

Die von Thomsen (1) angegebene Reduction des Kupferoxyds und Oxydation des Kupfers führt Wartha (2) mittelst Leuchtgas und Luft aus. Man befestigt dazu einen Thomsen'schen Kupferoxydcylinder an eine Wage, bringt denselben in's Gleichgewicht und versenkt dann den Cylinder in die *leuchtende* Flamme des Bunsen'schen Brenners. Sobald die von Hofmann für eine blanke Kupferoberfläche angegebenen Farbenerscheinungen eingetreten, vertauscht man die Flamme mit einem kalten Gasstrom, und nun glüht der Kupferoxydcylinder bis zur vollen Reduction, wobei er entsprechend leichter wird. Durch Glühen in der Oxydationsflamme kann dann der Cylinder wieder oxydirt werden, wobei die Wage wieder zurückgeht. Dieser Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden.

Veranschaulichung von Gewichtszu- und -abnahme durch ein Aräometer.

J. Y. Buchanan (3) empfiehlt ein von Ihm etwas modificirtes Aräometer, um Gewichtsab- und -zunahme bei chemischen Processen recht anschaulich zu machen.

Nachweis der Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases.

Zum Nachweis der Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases als Vorlesungsversuch ist nach A. W. Hofmann (4) die Zersetzung desselben durch den elektrischen Funken sehr geeignet. Die Spaltung des reinen (aus Jodphosphonium bereiteten) Phosphorwasserstoffgases erfolgt mit einer Sicherheit und Präcision, die nichts zu wünschen übrig

(1) Jahresber. f. 1870, 197. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 94. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 338; Zeitschr. Chem. 1871, 503. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 200, 243; Berl. Acad. Ber. 1871, 84 u. 129; Zeitschr. Chem. 1871, 380 u. 455; Sill. Am. J. [3] 1, 460; Bull. soc. chim. [2] 15, 175.

Nachweis der Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases.

läfst. Schon der erste überspringende Funke bewirkt eine Ausscheidung einer braunen Phosphorwolke, welche sich fest an die Wände des Gefäfses anlegt. Nach etwa fünf bis sechs Minuten sind 20 cbcm Phosphorwasserstoff vollkommen zersetzt und in 30 cbcm Wasserstoff übergeführt, dessen Reinheit durch die Verbrennung constatirt werden kann. Der Versuch kann in dem von Hofmann (1) beschriebenen Vorlesungseudiometer ausgeführt werden, doch ist es zweckmäfsig, einen eigenen Apparat dazu zu construiren, da der ausgeschiedene Phosphor sich leicht mit den Platinspitzen zu einer leicht schmelzbaren Verbindung vereinigt. Ungefähr fünf bis sechs cm von der Wölbung des obigen Eudiometers werden zwei kurze enge Ansatzröhren angeschmolzen, welche rechtwinkelig zur Achse der Röhre einander gegenüberstehen. An den Enden dieser Röhren sind kleine Stahlklappen aufgekittet, auf welche Schlufsschrauben von Stahl mit Hülfe von Lederscheiben aufpassen. Die Schlufsschrauben endigen nach Innen in Stiften, welche den Raum der Ansatzröhren möglichst erfüllen, und diese Stifte tragen starke, in das Eudiometer hinein ragende Platindrähte, an welche mittelst feinen Platindrahtes die aus Gaskohle geschliffenen Pole befestigt werden. Die Köpfe der Schrauben können vermittelst Oesen mit der Inductionsmaschine verbunden werden. Durch mehrmaliges Auslaufenlassen und wieder Füllen des Eudiometers mit Quecksilber gelingt es leicht, Spuren von Luft, welche zwischen den Eisenstäben und den Glasröhren zurückgehalten werden, zu entfernen.

Volumverdoppelung bei Ueberführung der $ΘΘ_2$ in ΘΘ.

Vermittelst dieses Apparates kann man auch leicht nachweisen, dafs Kohlensäure ihr Volum bei Ueberführung in Kohlenoxyd verdoppelt. Die an den Eisenstiften aufsitzenden Platindrähte werden hierzu (nach Bannow) zu Oesen umgebogen, welche man in einen steifen Brei von

(1) Jahresber. f. 1869, 188.

gepulverter Holzkohle mit Zuckersyrup eintaucht. Auf den Platinösen bleiben so kleine Massen von Kohle hängen, welche man stark ausglüht und unter Quecksilber erkalten läfst. Durch Ueberspringen des Inductionsfunkens zwischen diesen Kohlenkügelchen, welche sich zum Gelingen des Versuchs nahezu berühren müssen, ist nach etwa fünf bis sechs Minuten die Umwandlung von 20 cbcm $CO_2$ in 40 cbcm $CO$ vollendet. Zur Beschleunigung der Reaction ist es zweckmäfsig, das Gas durch Comprimiren und Expandiren vermittelst des Quecksilbers gleichmäfsig zu mischen. Auch dafs der Sauerstoff sein Volum beim Uebergang in Kohlensäure nicht ändert, läfst sich mit diesem Apparate leicht nachweisen. Durch einen einzigen überspringenden Funken wird die Kohle entzündet und brennt fort, bis aller Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt ist. Damit hierbei keine allzugrofse Temperaturerhöhung eintritt, ist es zweckmäfsig, das Gasvolum durch geringere Quecksilberhöhe zu expandiren.

Ungeändertbleiben des Volums des $O_2$ beim Ueberführen in $CO_2$.

Apparate für elektrochemische Experimente.

E. Mulder und C. E. van Embden (1) geben eine Vereinfachung Ihrer früher beschriebenen Apparate für elektrochemische Experimente an. Auch beschreiben Sie eine Einrichtung zur Reduction von Kohlensäure zu Kohlenoxyd, zur Verbrennung von Graphit, zur Analyse von Stickstoffmonoxyd und Stickstoffdioxyd, sowie zur Verbrennung von Eisen und Phosphor in Sauerstoff.

Erhitzen des Quecksilbers durch den galvanischen Strom.

Um das Erhitzen des Quecksilbers durch den galvanischen Strom zu zeigen, zieht F. C. G. Müller (2) eine Glasröhre von etwa sechs mm Durchmesser und sechs cm Länge in der Mitte bis zu $^1/_3$ mm aus und biegt sie darauf U förmig. Füllt man diese Röhre nun mit Quecksilber und taucht in dies die Polenden einer mehrzolligen Zinkkohlenbatterie, so erhitzt sich das Quecksilber in der Ver-

(1) Zeitschr Chem. 1871, 1, 2 u. 312; Bull. soc. chim. [2] **16**, 216. — (2) Ann. Chem. Pharm. **159**, 135; Zeitschr. Chem. 1871, 278.

engerung sofort bis zum Sieden. Dadurch bilden sich kleine Dampfblasen, die, den Strom unterbrechend, Funken verursachen. Indem sich aber der Dampf augenblicklich wieder verdichtet, wiederholt sich diese Erscheinung so rasch, dafs man einen continuirlichen Funken zu sehen glaubt, und dafs der Versuch von einem rasselnden Geräusch begleitet ist. — Müller (1) hat auch einen auf den Carré'schen Princip beruhenden Apparat zur Condensation von Ammoniak construirt, der ganz aus Glas besteht, so dafs alle Vorgänge hierbei zu sehen sind.

Glasapparat zur Condensation von Ammoniak.

Reduction des Chlorsilbers durch Wasserstoff.

A. Vogel (2) schlägt die Reduction des Chlorsilbers durch Wasserstoffgas als instructiven Vorlesungsversuch vor, weil sie schon in einem zur Spitze ausgezogenen böhmischen Glasrohre durch einen einfachen Gasbrenner ausgeführt werden kann. Das sich entwickelnde Salzsäuregas kann man leicht durch Lackmus oder einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab nachweisen. Auch zur quantitativen Analyse des Chlorsilbers scheint Ihm diese Methode geeignet (3). Wendet man statt Wasserstoff Leuchtgas an, so kann man zugleich zeigen, dafs dieses stets Ammoniak beigemengt enthält, indem sich in den kälteren Theilen des Rohres ein Sublimat von Salmiak ansetzt.

Farbenveränderung des Jodsilbers.

Um in Vorlesungen die Farbenveränderung des Jodsilbers beim Erhitzen zu demonstriren, tränkt A. Vogel (4) starkes Filtrirpapier mit Silberlösung und dann mit Jodkaliumlösung. Das Papier nimmt dadurch die gelbe Farbe des gefällten Jodsilbers an, welche beim jedesmaligen Erhitzen über der Lampe in's dunkel Orangegelbe übergeht. Diese Färbung verschwindet beim Erkalten oder Daraufblasen sofort und macht wieder der ursprünglichen Platz.

(1) Ann. Chem. Pharm. **157**, 348. — (2) N. Rep. Pharm. **20**, 385; Zeitschr. Chem. 1871, 467. — (3) Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs diese Methode schon lange im Gebrauche ist. Siehe z. B. Wöhler, Mineralanalyse, 2. Aufl., S. 2. *A. M.* — (4) N. Rep. Pharm. **20**, 131.

Statt Papieres sich zu bedienen, kann man auch etwas Jodsilber befeuchtetem Gypse zumischen und das blafsgelbe Gemenge nun zu ganz dünnen Platten ausgiefsen.

Demonstration der Wirkung der Schwefelsäure auf Amylon.

A. Vogel (1) verfährt zur Illustration der Wirkung verdünnter Schwefelsäure auf Amylon folgendermafsen: Ein Stück Schreibpapier wird mit verdünnter Schwefelsäure beschrieben und nach dem Trocknen über einer Flamme schwach erhitzt, doch so, dafs eine Bräunung der mit Schwefelsäure beschriebenen Stellen nicht eintritt. Bestreicht man dann das Papier mit einer Jodlösung, oder taucht es in eine solche, so färbt es sich blau, da fast alle Sorten von Schreibpapier heut zu Tage mit Stärkekleister versetzt sind, während die mit Schwefelsäure geschriebenen Charaktere weifs bleiben und deutlich hervortreten. Ein solches Blatt kann wiederholt gebraucht werden, da die Farbe des Jodamylons mit der Zeit erblafst, mitunter ganz verschwindet.

---

Allgemeines.

C. W. Blomstrand (2) theilt einige theoretische Betrachtungen über die *chemische Auffassung* als solche vom Standpunkte der elektrochemischen Auffassung aus mit.

Absorptionsvermögen des rothen Phosphors.

F. Sestini (3) theilt Betrachtungen über das Absorptionsvermögen des rothen Phosphors mit, das Er mit dem der Kohle vergleicht. Der hauptsächlich aus rothem Phosphor bestehende Rückstand, der bei der Darstellung des Jodäthyls erhalten wird, hält auch, nachdem er durch achtmal wiederholtes Kochen mit Aether von gewöhnlichem Phosphor befreit ist, noch hartnäckig Jod zurück, das er an heifse Kalilauge abgiebt. In einem solchen mit Wasser und Aether ausgezogenen Phosphor fand Sestini noch

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 140. — (2) J. pr. Chem. [2] 3, 186; vgl. diesen Bericht Kobalt, Gold, Platin. — (3) Gazz. chim. ital. 1, 323; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 756; Bull. soc. chim. 16, 235.

3,369 Proc. Jod. Wendet man statt Aether Schwefelkohlenstoff an, so hält der rothe Phosphor etwas Schwefel oder eine Schwefelverbindung zurück. Aus einer ätherischen Lösung von Anilinroth nimmt der rothe Phosphor beim Schütteln den Farbstoff weg; letzterer kann aber durch Alkohol dem Phosphor wieder entzogen werden.

Wirkung des Lichts auf doppelt-chroms. Kali.

Schwan (1) hat einige Beobachtungen über die Wirkung des Lichtes auf doppelt-chromsaures Kali mitgetheilt. Dieses Salz ist eben so wie das salpetersaure Silber im reinen Zustande unempfindlich gegen das Licht, nur bei Gegenwart von organischen Stoffen wird es dadurch verändert. Es tritt dann Reduction zu basischem Chromoxyd ein und diese Verbindung ist es, welche beim Kohledruck die Gelatine unlöslich macht. Auch durch directes Hinzubringen von Chromoxyd oder einem Chromoxydsalz zu heifsen Gelatinelösungen tritt dieses Festwerden ein; die Chromgelatineverbindung ist in Chlorkalk und Wasserstoffsuperoxyd löslich.

Schwefelkrystallite.

E. Weifs (2) bespricht eine Abhandlung von H. Vogelsang (3) über Krystallite (namentlich Schwefelkrystalliten), d. h. über solche unorganische Producte, in welchen man eine regelmäfsige Anordnung oder Gruppirung erkennt, welche übrigens jedoch weder im Grofsen und Ganzen, noch in ihren isolirten Theilen die allgemeinen Charaktere krystallisirter Körper zeigen, namentlich nicht regelmäfsige polyëdrische Umrisse, und H. Vogelsang (4) erwidert Ihm hierauf, indem Er seine früheren Angaben noch weiter ausführt (5).

---

Wasserstoff. Metallische Natur des Wasserstoffs.

Fr. Mohr (6) bespricht verschiedene Gründe, nach welchen Er es für wahrscheinlich hält, dafs der Wasser-

(1) Dingl. pol. J. **199**, 130. — (2) Pogg. Ann. **142**, 324. — (3) Jahresber. f. 1870, 7. — (4) Pogg. Ann. **143**, 621. — (5) Vgl. diesen Jahresber. S. 8. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 239.

stoff metallischer Natur ist. Aufser der metallischen Beschaffenheit des von Graham (1) entdeckten Palladiumwasserstoffs scheint Ihm vorzüglich hierfür die grofse Molekularbewegung des Wasserstoffs zu sprechen, wodurch er sich in gewisser Beziehung dem Kalium nähere, welches, da es das Wasser zersetze, eine noch gröfsere Molecularbewegung besitzen müsse. Vielleicht sei diefs jedoch auch nur durch das grofse Molekulargewicht des Kaliums veranlafst. — Aufserdem bespricht Mohr noch die Art der Wirkung des Wasserstoffs in statu nascendi, die Wärmeentwicklung bei der Bildung des *Palladiumwasserstoffs* und die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des Wassers durch Kalium.

**Condensation des Wasserstoffs durch Nickel und Palladium.**

Raoult (2) hat früher beobachtet, dafs metallisches Nickel 12 Stunden lang als negative Electrode in angesäuertem Wasser benutzt das 165fache Volum Wasserstoff in sich verdichten kann, dafs dieser Wasserstoff aber aufserhalb des galvanischen Stromes unter Wasser in zwei bis drei Tagen wieder entweicht. Böttger (3) hat diese Angaben einer Prüfung unterzogen und im Allgemeinen bestätigt. — Mit Palladiumsschwarz überzogenes Palladium absorbirte in derselben Zeit das 800fache Volum Wasserstoffgas und liefs dies nach dem Abtrocknen fast blitzschnell wieder entweichen, sich dabei so erhitzend, dafs locker darum gewickelte Schiefsbaumwolle verpuffte.

**Wirkung des von Palladium absorbirten Wasserstoffgases.**

H. Kolbe (4) hat M. Saytzeff veranlafst, die Wirkung des von Palladium absorbirten Wasserstoffgases zu studiren. In einer vorläufigen Notiz (5) giebt Er an, dafs Saytzeff durch Ueberleiten von *Chlorbenzoyl* im Strom von Wasserstoff über mäfsig erhitzten Palladiummohr unter Entwicklung von Salzsäure ein Oel erhalten habe, in wel-

(1) Jahresber. f. 1866, 49. — (2) Jahresber. f. 1869, 272. — (3) Dingl. pol. J. **201**, 80. — (4) J. pr. Chem. [2] **4**, 418. — (5) Die ausführliche Abhandlung, welche im nächsten Jahresbericht besprochen werden wird, findet sich J. pr. Chem. [2] **6**, 128.

chem aufser *Benzoësäurealdehyd* auch *Benzylalkohol* enthalten war. Chlorbenzoyl mit Platinschwamm und Wasserstoff behandelt erfuhr jene Veränderung nicht. Nitrobenzol in Dampfform mit Wasserstoff über Palladium geleitet, lieferte Anilin.

Atmosphärische Niederschläge.

Fr. Goppelsröder (1) bespricht die wichtigsten normalen Bestandtheile der atmosphärischen Niederschläge und die Mittel, dieselben nachzuweisen. Der erste Bestandtheil, das *Wasserstoffsuperoxyd,* bildet sich nach Ihm durch den auf der Oberfläche der Erde sich vollziehenden Oxydationsprocefs, indem, wie Schönbein gefunden, bei jener Oxydation sich theils Plus Ozon, theils Minus Ozon bildet, von welchen letzteres sich mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Stoffe verbindet, während ersteres mit dem Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd zusammentritt, das wegen seiner Verdampfbarkeit jedenfalls zum geringsten Theil in die Atmosphäre gelangt. Im Luftmeer selbst wird Wasserstoffsuperoxyd neben Ozon durch die elektrischen Entladungen gebildet. Dafs dennoch nur Spuren dieses Superoxyds im Regenwasser oder Schnee vorhanden sind, rührt einestheils daher, dafs sich das Ozon der Luft mit dem Antozon des Wasserstoffsuperoxyds zu gewöhnlichem Sauerstoff umsetzt, anderntheils katalytische und oxydirbareBestandtheile der Luft dasselbe zersetzen. Schönbein vermuthete schon lange die Gegenwart des Wasserstoffsuperoxyds in der Luft, aber G. Meifsner gelang es erst 1863, dasselbe im frisch gefallenen Regen bei Gewittern nachzuweisen. — Der zweite normale Bestandtheil der atmosphärischen Niederschläge, das *Ammoniak,* wird einestheils durch die Kohlensäure, salpetrige Säure und Salpetersäure der Luft in Salze übergeführt, anderntheils durch das stets gebildete thätige Ozon in sal-

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 139 u. 383; Zeitschr. anal. Chem. 10, 259; im Ausz. Monit. Scientif. [3] 1, 912.

petrige Säure oder Salpetersäure und Wasser übergeführt. Die beiden übrigen normalen Bestandtheile, *salpetrige Säure* und *Salpetersäure*, rühren theils von der eben erwähnten Oxydation des Ammoniaks und anderer stickstoffhaltiger Substanzen her, theils werden dieselben aus dem Stickstoff der Luft durch die atmosphärische Elektricität gebildet. Diese vier Bestandtheile müssen nach Goppelsröder zur Beurtheilung des sanitärischen Werthes der atmosphärischen Wässer immer bestimmt werden. Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht des Salpetersäure- resp. Ammoniumnitratgehalts dieser Niederschläge für einige Monate der Jahre 1870/71: Atmosphärische Niederschläge.

| Monat 1870/71 | Gesammtmenge der atmosphärischen Niederschläge | Minimum des Gehalts einer Million Theile atmosphärischer Niederschläge $N_2O_5$ | Minimum $N_2H_4O_3$ | Maximum $N_2O_5$ | Maximum $N_2H_4O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Octbr. 1870 | 101·2 mm | Spur | Spur | 13·6 Theile | 20·1 Theile |
| Novbr. „ | 123·9 „ | 0·5 Theile | 0·7 Theile | 1·2 „ | 1·8 „ |
| Decbr. „ | 91·2 „ | 0·4 „ | 0·6 „ | 5·3 „ | 7·8 „ |
| Januar 1871 | 37·4 „ | 3·1 „ | 4·6 „ | 5·3 „ | 7·8 „ |
| Febr. „ | 38·5 „ | 2·2 „ | 3·2 „ | 4·4 „ | 6·5 „ |
| März „ | 27·5 „ | 2·6 „ | 3·8 „ | 12·3 „ | 18·2 „ |
| April „ | 107·4 „ | 2·2 „ | 3·2 „ | 4·6 „ | 6·8 „ |
| Mai „ | 41·3 „ | 2·2 „ | 3·2 „ | 10·0 „ | 14·8 „ |
| Juni „ | 114·3 „ | 2·3 „ | 3·2 „ | 6·2 „ | 9·1 „ |

Frühere Beobachter, nämlich Barral, Bobierre, Boussignault, Bineau und Knop fanden in einer Million Theile atmosphärischer Niederschläge 0·1 bis 16 Th. Salpetersäure.

In Bezug auf die Besprechung der analytischen Methoden verweisen wir auf den betreffenden Theil dieses Berichtes.

Mallet (1) gründet auf die Eigenschaft des Wassers, Sauerstoff im höheren Maſse zu absorbiren als Stickstoff, ein Verfahren zur Gewinnung des Sauerstoffs *aus atmosphärischer Luft* für industrielle Zwecke. Vermittelst eines Sauerstoff. Darstellung.

(1) Schilling's Journ. f. Gasbeleucht. durch Dingl. pol. J. **199**, 112.

von Ihm construirten Apparats (in Bezug auf welchen wir auf die Abhandlung verweisen müssen) wird Luft vermittelst einer Compressionspumpe durch Wasser hindurch geprefst und mit dem beim Nachlafs des Druckes freigewordenen Gase wiederum so verfahren, bis endlich nach 8maliger Wiederholung das Gas beinahe völlig reiner Sauerstoff ist. Folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung der Gase nach den auf einander folgenden Pressungen :

| | | Zusammensetzung derselben nach Pressung durch Cylinder | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| atmosph. Luft | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| N | 79 | 66·67 | 52·5 | 37·5 | 25·0 | 15·0 | 9·0 | 5·0 | 2·7 |
| O | 21 | 33·33 | 47·5 | 62·5 | 75·0 | 85·0 | 91·0 | 95·0 | 97·3 |

Wirkung der Substanzen, welche die Entwickelung des Sauerstoffs aus chlors. Kali beschleunigen.

E. Baudrimont (1) zieht aus dem von Ihm angestellten Versuchen über die Wirkung der Substanzen, welche die Zersetzung des chlorsauren Kali's bei der Sauerstoffbereitung befördern, folgende Schlüsse. 1) Das chlorsaure Kali ist eine wirkliche endothermische Substanz. 2) Seine Zersetzung in Chlorkalium und Sauerstoff durch gewisse Oxyde ($CuO$, $MnO_2$) ist eine einfache Contactwirkung. 3) Das Erglühen, welches bei der Zersetzung des Salzes in Gegenwart dieser Körper eintritt, rührt von dem plötzlichen Freiwerden seiner Bildungswärme her. 4) Bei Gegenwart von $CuO$ oder $MnO_2$ besitzt das chlorsaure Kali die Eigenschaft, schon unterhalb der Temperatur seines Schmelzpunktes flüssig zu werden.

Erscheinung der im Wasser gelösten Luft.

A. Anderssohn (2) bringt die im Wasser aufgelöste Luft auf die Weise zur Erscheinung, dafs Er mit dem Boden eines flachen Wasserreservoirs horizontal gelegte Glasröhren verbindet, die am Ende in ein Fallrohr von gleicher Lichtweite und von mehr als 10 m Tiefe

(1) Compt. rend. **73**, 254; Zeitschr. Chem. 1871, 415; Monit. Scientif. [3] **1**, 783; Bull. soc. chim. [2] **16**, 288. — (2) Pogg. Ann. **143**, 142.

münden. Unterhalb des Reservoirs ist in die Glasröhre ein Durchlaufhahn eingeschaltet und hinter diesem mit dem Rohr ein Quecksilbermanometer verbunden. Sowie man nun den Hahn theilweis öffnet, so kommen hinter demselben unzählige kleine Luftperlen zu Tage. Der Manometer sinkt dabei immerfort und es treten bei —18 pariser Zoll Quecksilber luftverdünnte Blasen aus der Hahnöffnung, die an Zahl und Umfang immer mehr zunehmen, je sparsamer der Wasserzulauf aus dem Reservoir im Verhältniſs zum Abfluſs durch das Abfallrohr eingerichtet ist. Schlieſst man einen am Ende des horizontalen Glasrohrs angebrachten Hahn plötzlich, so werden in Folge der Stauung alle Blasen plötzlich kleiner, ohne jedoch zu verschwinden.

Ozon.

Debus (1) hat einen kurzen Ueberblick über die Geschichte und einige Eigenschaften des Ozons gegeben. Er stimmt Nasse und Engler (2) darin bei, daſs Antozon nur dampfförmiges Wasserstoffsuperoxyd sei.

Bildung von Ozon durch Verbrennen von Wasserstoff.

Nach Pincus (3) entsteht beim Verbrennen von aus einer *feinen* Metallspitze ausströmendem Wasserstoff in atmosphärischer Luft als möglichst kleine, etwa linsengroſse Flamme sehr deutlicher Ozongeruch (4). Stülpt man über die Flamme ein kaltes und reines Becherglas, so riecht der Inhalt des Glases so stark nach Ozon, wie das Innere einer soeben entladenen Leydener Flasche. Das Wasserstoffgas war vollkommen rein und zur Vorsicht noch durch mehrere Reinigungs- und Trockenapparate geleitet. Der Stickstoff spielte hierbei keine Rolle, da auch beim Verbrennen im reinsten Sauerstoffgase dasselbe Phänomen eintrat.

Schwefel. Schwefel im Leuchtgas.

Ulex (5) hat früher angegeben, daſs wenn man in einer Platinschale nach und nach eine gröſsere Menge Wasser über einem Bunsen'schen Gasbrenner verdampft,

(1) Chem. News **23**, 272. — (2) Jahresber. f. 1870, 210. — (3) Pogg. Ann. **144**, 480. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1870, 209. — (5) Deutsche Industriezeitung 1870, 370.

Schwefel im Leuchtgas.

außen an der Schale, da, wo die Flamme den Boden derselben berührt hatte, eine schmierige Flüssigkeit sich angesammelt, welche sich als concentrirte Schwefelsäure erweist. A. Vogel (1) hat diesen Versuch wiederholt und vollkommen bestätigt gefunden. Es ist jedoch nicht nöthig, einen halben Liter Wasser verdampfen zu lassen, sondern es genügt, eine mit destillirtem Wasser gefüllte kleine Platinschale einige Zeit über dem Gasbrenner zu erhitzen und hierauf die untere Fläche mit destillirtem Wasser abzuspülen; dies Wasser giebt mit Chlorbaryum deutlich Schwefelsäurereaction. Ein blanker kupferner Kessel über der Gaslampe erhitzt färbte sich schwarz und dieser schwarze Ueberzug zeigte deutlichen Schwefelsäuregehalt. Auch an den Fenstern von Zimmern, in welchen Gas brennt, läßt sich Schwefelsäure nachweisen. Der schädliche Einfluß, den Gasbeleuchtung auf die im Zimmer befindlichen Pflanzen ausübt, stammt daher vielleicht aus dieser Quelle. Die Ursache dieser Schwefelsäurebildung ist wahrscheinlich Schwefelkohlenstoff, welcher durch die gewöhnlichen Reinigungsvorrichtungen nicht entfernt werden kann. — Es ist übrigens (nach einer mündlichen Mittheilung von Liebig an Vogel) schon von Wöhler in der trüben Oberfläche eines Gaslampencylinders schwefelsaures Natron nachgewiesen.

Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases.

J. Myers (2) beobachtete, daß (im Widerspruch mit den Angaben der Lehrbücher, wonach das Schwefelwasserstoffgas erst bei der Rothglühhitze zersetzt wird) der Schwefelwasserstoff beim Siedepunkt des Quecksilbers noch nicht, beim Siedepunkt des Schwefels reichlich und auch bei 400° schon zersetzt wird. Die bei der von Ihm (3) beobachteten Reaction zwischen siedendem Schwefel und

(1) N. Rep. Pharm. **20**, 335; N. Jahrb. Pharm. **36**, 18. — (2) Ann. Chem. Pharm. **159**, 124; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 448. — (3) Jahresber. f. 1869, 196.

Wasserdampf herrschende Temperatur werde also jedenfalls niedriger als 400° liegen.

Basicität der Schwefelwasserstoffsäure.

J. Thomsen (1) hatte aus thermochemischen Bestimmungen den Schlufs gezogen, dafs die Lösungen der normalen Schwefelmetalle in Wasser nur als Mischungen von Hydraten und Sulthydraten zu betrachten, dafs die Schwefelwasserstoffsäure also nur eine einbasische Säure H.SH sei. H. Kolbe (2) sucht dem gegenüber zu beweisen, dafs auch unzersetztes Schwefelmetall in wässeriger Lösung existiren könne. Wenn eine wässerige Lösung von Schwefelnatrium nur Natriumsulfhydrat und Natronhydrat enthält, so mufs aus derselben durch ätherschwefelsaures Kali auch nur Mercaptan gebildet werden. Nach Versuchen, welche Kolbe durch Müller ausführen liefs, bildete sich aber so stets auch Schwefeläthyl, und zwar um so mehr, je concentrirter die Schwefelnatriumlösung war. Daraus schliefst Kolbe, dafs nur in sehr verdünnten Lösungen (mit welchen Thomsen stets gearbeitet) das Zerfallen des Schwefelnatriums in Natriumsulfhydrat und Natronhydrat ein vollständiges, in concentrirten aber nur ein partielles sei. Der Schlufs, dafs die Schwefelwasserstoffsäure nur einbasisch sei, ist also irrig.

Entwickelung von Schwefelwasserstoff in Laboratorien.

Nach J. Galletly (3) entwickelt sich durch Erhitzen von Paraffin mit dem gleichen Theil oder mehr Schwefel ein continuirlicher Strom von Schwefelwasserstoff, der durch die Stärke der Erhitzung beliebig geregelt, resp. abgebrochen und wieder erneuert werden kann. Er schlägt daher vor, auf diese Weise in Laboratorien den Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Statt Paraffin kann auch schweres Paraffinöl angewandt werden. Schon Reinsch (4) hat Erwärmen von Rindertalg und Schwefel vorgeschlagen.

Arsengehalt des Schwefelwasserstoffs.

Nach J. Myers (4) ist in dem aus Schwefeleisen

(1) Jahresber. f. 1870, 120. — (2) J. pr. Chem. [2] 4, 412. — (3) Chem. News 24, 162; Zeitschr. Chem. 1871, 471; Pharm. J. Trans. [3] 2, 506; Bull. soc. chim. [2] 16, 234. — (4) J. pr. Chem. 1838, 42. — (5) Ann. Chem. Pharm. 159, 127; Zeitschr. Chem. 1871, 464.

und gewöhnlicher (arsenhaltiger) Schwefelsäure entwickelten Schwefelwasserstoffgase stets Arsenwasserstoff enthalten. Derselbe rührt daher, dafs sich neben Schwefelwasserstoff stets auch etwas Wasserstoff entwickelt und dieser in statu nascendi die Eigenschaft hat, nicht allein auf die Sauerstoffverbindungen des Arsens, sondern auch auf die Schwefelverbindungen desselben einzuwirken. Dieser Umstand scheint Myers für die gerichtliche Chemie wichtig zu sein; das Arsen im Thierkörper aufgefunden stammt nach Ihm vielleicht aus dieser Quelle. — In höherer Temperatur (z. B. bei der Siedetemperatur des Quecksilbers) zersetzt sich Schwefelwasserstoff mit Arsenwasserstoff nach der Gleichung:



$$3\,H_2S + 2\,AsH_3 = As_2S_3 + 12\,H.$$

Kaliumpentasulfid.

E. Drechsel (1) hat das Kaliumpentasulfid näher untersucht und Betrachtungen über die Constitution desselben mitgetheilt. Es wurde entweder durch Erhitzen von trockenem kohlens. Kali im Schwefelwasserstoffstrom, nachheriges Zufügen von 1 Mol. Schwefel (dessen Gröfse nach Drechsel = $S_4$ ist) und Erhitzen bis zur vollkommen geflossenen homogenen Masse dargestellt, oder (in wässeriger Lösung) durch Kochen einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von Aetzkali mit etwas überschüssigem Schwefel, bis die Gasentwickelung beinahe aufgehört hatte, erhalten. Auf beide Weisen dargestellt enthielt das Kaliumpentasulfid nur noch sehr geringe Mengen von kohlens. Kali. Es ist eine amorphe, rothe, durchscheinende Masse, welche an der Luft rasch Feuchtigkeit anzieht, indem sich auf der Oberfläche eine syrupdicke dunkelrothe Lösung bildet, welche rasch zu einer gelben strahlig-krystallinischen Masse erstarrt und dann durch erneuertes Anziehen von Feuchtigkeit wieder zerfliefst. Die wie oben angegeben erhaltene wässerige Lösung war dunkelroth mit einem

(1) J. pr. Chem. [2] **4**, 20; Chem. Centr. 1871, 682; Bull. soc. chim. [2] **16**, 238.

Stich ins Braune, in der Siedehitze fast undurchsichtig; Kaliumpentasulfid. sie reagirte schwach alkalisch und wirkte nicht ätzend auf die Haut. Dafs diese Lösung wirklich Kaliumpentasulfid enthielt, wurde durch die durch Salzsäure einerseits und Jodlösung andererseits ausgeschiedenen Mengen Schwefel bewiesen, welche sich wie 4 : 5 verhalten mufsten; hiermit stimmten die gefundenen Zahlen 0·259 : 0·324 genügend überein. — Durch Kohlensäure wird das Kaliumpentasulfid wenn auch langsam unter Bildung von kohlens. Kali, Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Analog wirkt Schwefelkohlenstoff: es bildet sich Sulfosalz, aber natürlich entweicht kein Schwefelwasserstoff. In einem Strom Wasserdampf erhitzt entwickelt sich Schwefelwasserstoff unter Bildung von Kaliumsulfat:



$$K_2S_5 + 4H_2O = K_2SO_4 + 4H_2S \quad [1].$$

Durch längeres Kochen einer wässerigen Lösung des Sulfids unter stetigem Durchleiten eines langsamen Stromes von Wasserstoffgas hatte eine Umsetzung nach der Gleichung



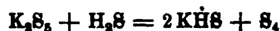
$$K_2S_5 + 3H_2O = K_2S_2O_3 + 3H_2S \quad [2]$$

stattgefunden. Mit Strychninsalzen wurden sowohl aus wässeriger als alkoholischer Lösung gelbe krystallinische Niederschläge erhalten. — Aus einer gröfseren Menge des Sulfids wurde noch Wasserstoffschwefel dargestellt. Der- Wasserstoffschwefel. selbe war in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform unlöslich, mit Nitrobenzol und Anilin zersetzte er sich, mit letzteren auch wenn er zuvor mit Schwefelkohlenstoff verdünnt war. Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat trat Umsetzung ein, nach der Gleichung:



$$2KHS + H_2S_5 = K_2S_5 + 2H_2S \quad [3]$$

Aus diesen Reactionen schliefst Drechsel, dafs das Kaliumpentasulfid das Sulfosalz einer Säure $S_4$ sei:



$$K_2S_5 + H_2S = 2K\dot{H}S + S_4$$



$$K_2S_5 + CS_2 = K_2CS_3 + S_4$$

Wasserstoff-schwefel

Der Wasserstoffschwefel ist dann das entsprechende Säurehydrat. Die Zersetzung desselben in Schwefel und Schwefelwasserstoff erklärt sich so einfach; sie ist eine Anhydridbildung :



$$H_2SO_3 = H_2O + SO_2$$



$$H_2S_5 = H_2S + S_4.$$

Der stärkste Beweis für die saure Natur des Wasserstoffschwefels ist Gleichung [3], welche ganz analog der folgenden ist :



$$2\,KHO + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

Endlich entsprechen sich noch die Gleichungen :



$$2\,KHS + S_4 = K_2S_5 + H_2S$$



$$2\,KHO + SO_2 = K_2SO_3 + H_2O.$$

Aus Gleichung [1] und [2] folgert Drechsel folgende Formeln :



$(S^{VI}O_2)''\left\}\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.$ schwefelsaures Kali



$(S^{VI}OS'')\left\}\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.$ unterschwefligsaures Kali (monothioschwefels. Kali)



$(S^{VI}S''S'')''\left\}\begin{matrix}S''K\\S''K\end{matrix}\right.$ Kaliumpentasulfid (perthioschwefels. Kali)

Der Wasserstoffschwefel ist dann das Analogon des Schwefelsäurehydrats und die Gruppe $S_4$ (ein Molekül) das des Schwefelsäureanhydrids :



$(S^{VI}O_2)\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ Schwefelsäurehydrat



$(S^{VI}S_2'')\begin{matrix}S''H\\S''H\end{matrix}$ Wasserstoffschwefel (Perthioschwefelsäurehydrat)



$(S^{VI}O_2)O$ Schwefelsäureanhydrid



$(S^{VI}S_2)S''$ Perthioschwefelsäureanhydrid.

Einwirkung von Jod auf unlösliche Sulfide.

E. Filhol und J. Mellies (1) haben die Einwirkung von Jod auf unlösliche Sulfide untersucht. Ein Gemisch von *Schwefelzink* mit trockenem Jod erhitzt sich sofort unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Zink-

(1) Ann. chim. phys. [4] **22**, 58.

jodid; vollständig ist diese Zersetzung jedoch nur beim Erhitzen des Gemisches in zugeschmolzenen Glasröhren auf 200°. Auf in Wasser suspendirtes Schwefelzink wirkt Jod trocken oder in Wasser oder Alkohol gelöst in derselben Weise, nur das sich hier immer etwas schwefels. Zink, 15 Th. anf 1000 Th. Schwefelzink, bildet. Auch bei Einwirkung von trockenem Schwefelzink auf Lösungen von Jod in Aether oder Chloroform bildet sich neben Zinkjodid und freiem Schwefel etwas Zinksulfat. Letzteres ist jedoch nicht der Fall bei der Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff. Auf *Zinkblende* wirkt Jod nur in hoher Temperatur, am besten bei 200° ein; bei Gegenwart von Wasser bildet sich ebenfalls etwas Sulfat. Die Bildung des letzteren rührt nach Filhol und Mellies nicht von einer Luftabsorption des Sulfids, sondern von einer Zersetzung des Wassers unter Bildung von Jodwasserstoffsäure her. — Filhol und Mellies haben aufser auf Schwefelzink das Jod noch auf die Sulfide von Mangan, Cadmium, Eisen, Nickel, Kobalt, Zinn, Antimon, Arsen, Wismuth, Blei, Quecksilber, Silber und Platin einwirken lassen und bei allen diesen ähnliche Resultate wie beim Zink erhalten. In Bezug auf die Anwendung derselben zur Trennung einiger Metalle verweisen wir auf den analytischen Theil dieses Berichts.

Einwirkung von Jod auf unlösliche Sulfide.

Hübner und Guerout(1) haben früher die Existenz des Zweifach-Chlorschwefels nachgewiesen; J. Dalziel und T. E. Thorpel (2) haben die Versuche dieser Chemiker wiederholt und sind zu demselben Resultate gelangt.

Zweifach-Chlorschwefel.

Nach G. Gore (3) bildet sich durch Einwirkung von Schwefel auf geschmolzenes Fluorsilber neben Schwefel-

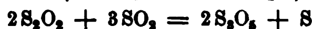
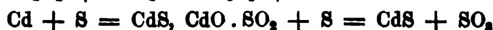
Fluorschwefel.

(1) Jahresber. f. 1870, 238. — (2) Chem. News 24, 159; Phil. Mag. [4] 42, 309; Bull. soc. chim. [2] 16, 234. — (3) Chem. News 24, 291; Phil. Mag. [4] 41, 309; Bull. soc. chim. [2] 15, 187; Lond. R. Soc. Proc. 19, 235.

silber Fluorschwefel. Derselbe ist ein schwerer farbloser Dampf, welcher sich unter gewöhnlichem Druck bei 0° nicht condensiren läfst. Er greift Glas an, raucht stark an der Luft und hat einen charakteristischen Geruch, welcher zugleich an Chlorschwefel und schweflige Säure erinnert.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Metalle.

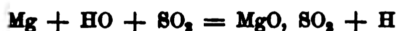
P. Schweitzer (1) hat die Einwirkung von schwefliger Säure auf einige Metalle untersucht. Durch metallisches *Zink* bildete sich unterschweflige Säure, Trithionsäure und schwefligs. Zink unter Abscheidung von Schwefel (2). Bei der Einwirkung von Zink auf schweflige Säure bei Gegenwart von Salzsäure entsteht das frei werdende Schwefelwasserstoffgas nach Schweitzer nicht durch Reduction der schwefligen Säure durch Wasserstoff in statu nascendi, sondern es bildet sich durch die Wirkung des Zinks erst unterschweflige Säure, resp. freier Schwefel, und dieser verbindet sich nun direct mit dem Wasserstoff. Als Gründe hierfür führt Er an, dafs schweflige Säure mit metallischem Natrium oder Aluminium nur Wasserstoff ohne eine Spur von Schwefelwasserstoff entwickelt und dafs die nach Beendigung der Reaction zwischen Salzsäure, Zink und schwefliger Säure hinterbleibende Flüssigkeit unterschweflige Säure enthält. — Die Einwirkung der schwefligen Säure auf *Cadmium* drückt Schweitzer durch die Gleichungen aus:


$$2Cd + 3SO_2 = CdO.SO_2 + CdO, S_2O_2$$

$$2S_2O_2 + 3SO_2 = 2S_2O_5 + S$$

$$Cd + S = CdS, CdO.SO_2 + S = CdS + SO_3$$

Wie die letztere Gleichung zeigt, soll Schwefel in statu nascendi die Eigenschaft haben, schwefligsaures Cadmium

(1) Chem. News **22**, 293; Am. Chemist [2] **1**, 296; Bull. soc. chim. [2] **16**, 76. — (2) Schweitzer hat, wie es scheint, von der Abhandlung Schützenberger's über die Bildung von hydroschwefliger Säure $S\Theta_2H_2$ aus Zink und schwefliger Säure keine Kenntnifs gehabt (Jahresber. f. 1869, 204). *A. M.*

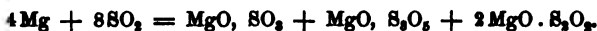
unter Bildung von Schwefelcadmium und Schwefelsäure zu zersetzen. Die Einwirkung auf Nickel verlief ähnlich; es entstand zuerst schwefligs. und unterschwefligs. Nickeloxydul und etwas freier Schwefel, bei längerem Stehen viel Schwefelnickel und schwefels. Nickeloxydul. Auf Aluminium und Magnesium wirkte schweflige Säure bei ersterem schon in der Kälte, bei letzterem in der Hitze nach folgenden von einander unabhängigen Gleichungen ein:



$$Mg + HO + SO_2 = MgO, SO_2 + H$$



$$2 Mg + 3 SO_2 = MgO, SO_2 + MgO, S_2O_2$$



$$4 Mg + 8 SO_2 = MgO, SO_3 + MgO, S_3O_5 + 2 MgO . S_2O_2.$$

Isomeres der unterschwefligen Säure.

E. Drechsel (1) giebt an, daſs Er ein Isomeres der unterschwefligen Säure, nämlich $(S^{VI}\Theta_2)\begin{matrix}\Theta H\\ SH\end{matrix}$ unter den Händen zu haben glaube, über welches Er später Weiteres mittheilen will.

Einwirkung von Natrium- oder Zinkamalgam auf Schwefelsäure.

Nach J. Walz (2) wird concentrirte Schwefelsäure (spec. Gew. = 1·84) durch Natrium- oder Zinkamalgam zu Schwefelwasserstoff reducirt, indem sich zugleich schweflige Säure und freier Schwefel bilden. Bei Anwendung von Natriumamalgam tritt die Reaction augenblicklich ein, bei Anwendung von Zinkamalgam ist dieselbe langsamer und leichter zu verfolgen. Zuerst entwickelt sich nur Wasserstoff, dann stürmisch Schwefelwasserstoff, hierauf dieses Gas mit schwefliger Säure zusammen (wodurch eine groſse Menge Schwefel abgeschieden wird) und zuletzt nur schweflige Säure.

Jodschwefelsäure.

Silvestre Zinno (3) hat die von Pelouze und Fremy beschriebene Jodschwefelsäure näher untersucht und einige Salze derselben dargestellt. Zinno erhielt diese Säure, als Er auf Jodamylum schweflige Säure ein-

(1) In der S. 210 citirten Abhandlung. — (2) Chem. News 22, 245; Am. Chemist [2] 1, 242; Bull. soc. chim. [2] 16, 75. — (3) N. Rep. Pharm. 20, 449.

Jodschwefelsäure.

wirken liefs und die entfärbte Flüssigkeit der Destillation unterwarf. Bei mäfsiger Wärme concentrirt hatte das Destillat nun die Eigenschaft Schwefel aufzulösen und sich damit gelb zu färben. Auch durch directes Eintragen von der entsprechenden Menge Jod in concentrirte wässerige schweflige Säure konnte Jodschwefelsäure erhalten werden. Zur Controle wurde nach der von Pelouze und Fremy angegebenen Methode, Destillation eines innigen Gemenges von Jod und schwefligs. Blei und Rectification des Destillats über Quecksilber, das Anhydrid $SO_2J$ dargestellt und die wässerige Lösung desselben mit den obigen Flüssigkeiten identisch gefunden. Die *jodschwefels. Salze* konnten durch Neutralisation der wässerigen Lösung mit der betreffenden Base erhalten werden; das Natronsalz wurde auch durch Eintragen von so viel Jod in eine Auflösung von schwefligs. Natron als sich davon aufzulösen vermochte, dargestellt (1). Es mufs hierbei abgekühlt werden, indem sonst eine Temperaturerhöhung von 52° eintritt. Auch durch Einwirkung von schwefligs. Natron auf in Wasser suspendirtes Jodamylum liefs sich dieses Salz erhalten. Das *jodschwefels. Natron* $NaO, SO_2J + 10 HO$ krystallisirt in farblosen, länglichen, ganz gleichförmigen Prismen, schmeckt bitterlich, aber viel weniger unangenehm als schwefels. Natron. In 100 Th. Wasser lösen sich bei +15° 27·5 Th. dieses Salzes. Auch in wässerigem Weingeist ist es leicht löslich. Beim Erhitzen entwichen Joddämpfe

(1) Ich habe diese Angabe durch G. Köthe prüfen lassen und nicht bestätigt gefunden. Beim Eintragen der zur Bildung von jodschwefels. Natron nöthigen Menge Jod sowohl in concentrirte als verdünnte Lösung, mit oder ohne Abkühlen, entstand immer Jodkalium und schwefels. Natron, und essigs. Blei wurde deshalb immer hellgelb und nicht wie Zinno angiebt weifs gefällt. Als dagegen weniger Jod in die Lösung von schwefligs. Natron eingetragen wurde, entstand durch essigs. Blei ein weifser Niederschlag. Diefs beruht jedoch darauf, dafs Jodblei und schwefligs. Natron sich in schwefligs. Blei und Jodnatrium umsetzen. *A. M.*

unter Bildung von Schwefelnatrium und schwefels. Natron. Mit salpeters. Quecksilber entstand ein gelblich-weifser, mit salpeters. Silber ein schmutzig-weifser, mit salpeters. Blei ein gelber, mit essigs. Blei ein weifser Niederschlag. Bei einer Analyse ergaben 280 cg Substanz beinahe 116·5 cg $S\Theta_4Ba$. Das Jod wurde nicht bestimmt, jedoch festgestellt, dafs zur Bildung des Salzes für 63 g schwefligs. Natron 127 g Jod erforderlich waren.

C. Schultz-Sellack (1) hat einige Salze der Doppelschwefelsäure (Pyroschwefelsäure) untersucht und das Verhalten von wasserfreier Schwefelsäure gegen Selen, Tellur und Jod studirt. Die Doppelschwefelsäure $H_2S_2\Theta_7$ erhält man leicht durch Mischen von Schwefelsäure mit flüssigem Schwefelsäureanhydrid im erforderlichen Verhältnisse. Man wendet dabei vortheilhaft einen kleinen Ueberschufs von Anhydrid an und breitet dann die Krystalle unter einer Glocke über nicht völlig concentrirter Schwefelsäure aus. Von letzterer wird dann der Ueberschufs des Anhydrids aufgenommen. Ist in der Mischung viel überschüssiges Anhydrid, so bleibt sie lange flüssig und es scheidet sich beim Abkühlen theilweis β-Anhydrid aus. — Die trockenen Krystalle schmelzen bei 35° C. und zeigen keine Dampfspannung. Letzteres ist jedoch immer der Fall wenn, was leicht geschieht, die Verbindung überschmolzen ist. Diefs scheint Schultz-Sellack für die Auffassung der Doppelschwefelsäure als Krystallverbindung zu sprechen (2). Schwefligsäureanhydrid ist mit Doppelschwefelsäure mischbar und hernach nur durch längeres Auskochen zu entfernen. Das *Kalisalz* $K_2S_2\Theta_7 = K_2S\Theta_4 +$ Salze der Doppelschwefelsäure.

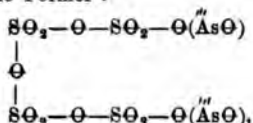
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 109; Bull. soc. chim. [2] **15**, 46. — (2) Schultz-Sellack vergifst hierbei, dafs das Chlorid der Doppelschwefelsäure $S_2\Theta_5Cl_2$ eine sehr beständige Verbindung ist, welche die der Formel entsprechende Dampfdichte besitzt. Ist aber das Chlorid eine Atomverbindung, so mufs es auch die entsprechende Säure sein.

*A. M.*

Salze der Doppelschwefelsäure.

$S\Theta_3$ entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf erhitztes normales Sulfat. Dasselbe läfst sich nicht, wie Jacquelain(1) angiebt, umkrystallisiren und schmilzt auch nicht bei 210° (Schmelzpunkt des sauren Sulfats $KHS\Theta_4$ nach Schultz-Sellack), sondern über 300°. Durch Auflösen dieses Salzes in stark rauchender Schwefelsäure erhält man das saure Salz $KHS_2\Theta_7 = KHS\Theta_4 + S\Theta_3$ in durchsichtigen Prismen, welche bei 168° schmelzen. Das *Natronsalz* $Na_2S_2\Theta_7$, das Silbersalz $Ag_2S_2\Theta_7$ und das Barytsalz $BaS_2\Theta_7$ werden wie das Kalisalz erhalten. Das Barytsalz zischt mit Wasser wie rauchende Schwefelsäure; es schmilzt nicht beim Erhitzen und zersetzt sich erst bei anfangender Glühhitze. Auch Arsenigsäureanhydrid wird leicht von rauchender Schwefelsäure aufgenommen und es scheidet sich daraus eine Verbindung $As_2(S\Theta_4)_3 + S\Theta_3$ (2) in feinen glänzenden Nadeln ab, welche durch Wasser leicht zersetzt werden. Auch die entsprechende Antimonverbindung läfst sich so erhalten. Frühere Angaben von Peligot (3) über diese Verbindung bezeichnet Schultz-Sellack als unrichtig. Auf schwefligs. Salze wirkt Schwefelsäureanhydrid erst beim Erwärmen auf 100° ein, indem Sulfat und Schwefligsäureanhydrid entstehen. Da hierbei kein unterschwefelsaures Salz gebildet wird, so hält Er es nur für scheinbar, dafs die Unterschwefelsäure ihrer Zusammensetzung nach intermediär zwischen Doppelschwefelsäure

(1) Ann. chim. phys. [4] **22**, 311. — (2) Diefs Salz hat wahrscheinlich die rationelle Formel:




d. h. zwei Moleküle Doppelschwefelsäure sind durch Austritt von je einem Hydroxyl und Eintritt von 1 At. Sauerstoff zusammengehalten und der übrige Hydroxylwasserstoff durch die Gruppe ($\overset{'''}{As}\Theta$) ersetzt. *A. M.* — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 426.

und Doppelschwefligsäure ist. — Schon H. Rose hatte beobachtet, dafs die Chloride der Alkalien Schwefelsäureanhydrid absorbiren. Dabei bildet sich zuerst Chlorschwefelsäuresalz; bei längerer Einwirkung wird aber bedeutend mehr Schwefelsäureanhydrid absorbirt. Kalium und Natriumchlorid bildeten körnig-krystallinische Massen, die annähernd die Zusammensetzung $NaCl(S\Theta_3)_4$ und $KCl(S\Theta_3)_8$ hatten. Chlorsilber bildete annähernd $AgCl(S\Theta_3)_4$, Chlorbaryum $BaCl_2(S\Theta_3)_2$. Beim Erhitzen entweicht zuerst $S\Theta_3$, dann Chlor und $S\Theta_2$ und es hinterbleibt Schwefelsäuresalz. Fluormetalle absorbiren eben so das Schwefelsäureanhydrid, auch die Brom- und Jodmetalle, aber diese stets unter theilweiser Zersetzung und Abscheidung von Brom und Jod. Cyanquecksilber nimmt das Anhydrid auf, aber ebenfalls unter theilweiser Zersetzung. Salpetrigs. Kali scheint die Verbindung $KN\Theta S\Theta_4$ zu bilden; man erhält diese jedoch einfacher durch Einwirkung von flüssigem Schwefligsäureanhydrid auf Salpeter bei sorgfältigem Ausschlufs von Wasser. Durch Einwirkung von $S\Theta_3$ auf Salpeter gelang es nicht, eine den Bleikammerkrystallen entsprechende Verbindung $HN\Theta_2S\Theta_4$ rein zu erhalten. — Selen und Tellur lösen sich bekanntlich in rauchender Schwefelsäure nicht und werden dabei nur zum kleinsten Theil oxydirt. Die Lösung des Selens, anfangs tief dunkel-grün, wird in einem zugeschmolzenen Rohr nach längerer Zeit hellgelb, die schön rosenrothe Lösung des Tellurs allmälig braun unter Oxydation eines grofsen Theils des Tellurs in tellurige Säure. Durch Dämpfe des Schwefelsäureanhydrids wird das Selen bei gewöhnlicher Temperatur zuerst eine breiige Masse, hernach ein gelbes körniges Pulver. Bei niedriger Temperatur bildet sich so nur wenig selenige Säure, aber die Einwirkung mufs sehr lange fortgesetzt werden, bei 100° verläuft die Reaction schnell, aber es entsteht dann viel $S\Theta_2$ und $Se\Theta_2$. Die Selenverbindung hat die Zusammensetzung $SeS\Theta_3$. Bei gelindem Erhitzen entweicht das Schwefligsäureanhydrid und Selen bleibt zurück;

Schwefelsäureanhydrid gegen Chloride.

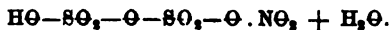
Schwefelsäureanhydrid gegen Se, Te und J.

die Verbindung ist in Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, beim Verdünnen mit Wasser wird Selen abgeschieden. Tellur wird auch bei niedriger Temperatur durch $S\Theta_3$ beinahe völlig oxydirt. Jod bildet mit den Dämpfen des Schwefelsäureanhydrids blätterige Krystalle, annähernd von der Zusammensetzung $J_2S\Theta_3$. Doch findet auch hier eine theilweise Oxydation statt, vielleicht zu Ueberjodsäure, und es entweicht Schwefligsäureanhydrid.

Schwefelsäureanhydrid gegen concentrirte Salpetersäure.

R. Weber (1) hat die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf concentrirte Salpetersäure untersucht. Die unter möglichster Vermeidung von starker Wärmeentwickelung erhaltene dickliche, ölartige Masse setzt bei einer gewissen Concentration Krystalle ab oder es krystallisirt die ganze Masse. Man löst diese dann in verdünnter Salpetersäure unter gelindem Erwärmen, und bringt die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle auf einen Ziegelstein, welcher sich unter einer Glocke über Schwefelsäure befindet. Die Krystalle werden dann farblos, trocken, sind aber zerfliefslich. Die Analyse ergab dafür die Formel $4S\Theta_3$, $N_2\Theta_5$, $3H_2\Theta$, woraus sich die Constitutionsformel $N_2\Theta_5S\Theta_3 + 3S\Theta_3H_2\Theta$ ableiten läfst, welche mit der von Weber für die Bleikammerkrystalle aufgestellten Formel $N_2\Theta_3$, $S\Theta_3 + S\Theta_3H_2\Theta$ correspondiren würde. Nach Weber ist diese Verbindung ein neuer Beweis, dafs auch die stärksten Säuren sich mit einander zu verbinden vermögen, wenn man nur die für die Verbindung derartiger Körper günstigen Bedingungen herbeizuführen vermag (2).

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 366; Pogg. Ann. 142, 602; Zeitschr. Chem. 1871, 475; Dingl. pol. J. 201, 81; Bull. soc. chim. [2] 16, 70. — (2) Die Constitution der von Weber erhaltenen Verbindung ist wahrscheinlich:



$$H\Theta{-}S\Theta_2{-}\Theta{-}S\Theta_2{-}\Theta . N\Theta_2 + H_2\Theta.$$

*A. M.*

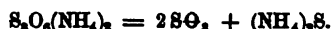
Bildung von Trithionsäure.

Nach F. Muck (1) bildet sich durch Einwirkung von Ammoniumsulfat auf Mangansulfid unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak trithions. Ammoniak nach der Gleichung :



$$MnS + 2SO_4(NH_4)_2 = MnO + S_3O_6(NH_4)_2 + 2NH_3 + H_2O.$$

Der Schwefelwasserstoff bildet sich wahrscheinlich durch Zersetzung eines Theiles des trithionsauren Ammoniaks :



$$S_3O_6(NH_4)_2 = 2SO_2 + (NH_4)_2S.$$

Durch Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf Mangansulfid bildet sich kein Ammoniumsulfid, aber wahrscheinlich eine Polythionsäure, über welche Muck später Weiteres mittheilen will.

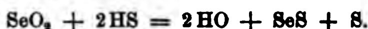
Selen. Schwefelselen.

A. Ditte (2) ist es gelungen, eine krystallisirte Verbindung des Schwefels mit dem Selen darzustellen, welche die Zusammensetzung SeS besitzt. Man erhält dieselbe, wenn man eine sehr verdünnte Lösung von seleniger Säure, welche auf einer Temperatur von $0^0$ bis $5^0$ erhalten wird, mit Schwefelwasserstoff sättigt, der erst eine mit Eis gefüllte Flasche passirte. Es scheidet sich dann ein Niederschlag als feines citronengelbes Pulver aus, der sich leicht absetzt. Derselbe, gut gewaschen und im Vacuum getrocknet, wird mit wenig Schwefelkohlenstoff angefeuchtet und sich dann selbst überlassen; es beginnt dann bald eine Krystallisation der Masse von der Oberfläche aus und in einigen Tagen ist der ganze Niederschlag in Krystalle verwandelt, während der Schwefelkohlenstoff mit Schwefel gesättigt ist. Man ersetzt diesen nun durch anderen, gießt ihn nach einigen Augenblicken ab und wäscht das Product zuerst mit reinem Benzol, dann mit Alkohol. So erhalten stellt die Verbindung glänzende,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 446; Zeitschr. Chem. 1871, 541; Bull. soc. chim. [2] 16, 77. — (2) J. pr. Chem. 4, 289; Compt. rend. 73, 625 u. 660; Zeitschr. Chem. 1871, 386; Instit. 1871, 87.

Schwefelselen.

durchsichtige, orangegelbe kleine Blättchen dar, deren spec. Gew. bei 0° 3·056, bei 52° 3·035 ist. Der Ausdehnungscoëfficient innerhalb dieser Grenzen ergab sich zu 0·00014176, die spec. Wärme zu 0·1274. Die Entstehung der Verbindung erhellt aus der Gleichung :



$$SeO_2 + 2HS = 2HO + SeS + S.$$

Unter dem Einflufs der Hitze schmilzt das Selensulfür und giebt erst Schwefeldämpfe, dann Dämpfe von Schwefel und Selen. Es ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Schwefelkohlenstoff, aus dem es durch Krystallisation nicht wieder zu erhalten ist. In Berührung mit absolutem Alkohol schwärzt es sich, indem es dadurch allmälig in seine Bestandtheile zerfällt.

P. Guyot (1) theilt mit, dafs eine Lösung von Selen in Schwefelkohlenstoff von sauren und neutralen Salzlösungen nur das salpeters. Silber, aus alkalischer Lösung eine gewisse Anzahl von Metallen fällt, indem sich Selenwasserstoff bildet, der auf die Lösungen derselben einwirkt. Alle diese Niederschläge sind Selenüre. Mit Jod giebt die Lösung ein leicht krystallisirbares Selenjodür.

Brom. Erstarrungspunkt des Broms.

Nach H. Baumhauer (2) beruhen die bisher für den Erstarrungspunkt des Broms angegebenen Zahlen auf einem Irrthum. Roscoe giebt in Seinem Lehrb. d. Chemie denselben zu —22° C., von Gorup-Besanez zu —7·3° C. an, Baumhauer bestimmte denselben zu —24·5° C. Das feste Brom bildet nach Ihm nicht etwa eine bleigraue, sondern eine rothbraune krystallinische Masse.

Brom gegen Hitze.

Erhitzt man, nach Andrews (3), eine zur Hälfte mit flüssigem Brom und zur Hälfte mit Bromdampf gefüllte dünne zugeschmolzene Röhre allmälig bis über den kritischen Temperaturpunkt (4), so wird das gesammte Brom

(1) Compt. rend. 72, 685; Zeitschr. Chem. 1871, 351. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 927. — (3) Chem. News 24, 75. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1870, 27.

dunkelroth und opak. Flüssiges Brom läfst stark erhitzt weniger Licht durch, als in gewöhnlichem Zustand.

Spec. Gew. wässeriger Lösungen von BrH.

C. R. A. Wright (1) hat das spec. Gewicht wässeriger Lösungen von Bromwasserstoffsäure bestimmt. Die Säure war durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Brom und Wasser und nachherige Destillation über Bromkalium dargestellt. Der Procentgehalt der Säure wurde durch Titration mit einer alkalischen Normallösung bestimmt. Wright erhielt folgende Zahlen :

| Proc. von HBr | Spec. Gew. bei 15° C. |
| --- | --- |
| 10·4 | 1·080 |
| 23·5 | 1·190 |
| 30·0 | 1·248 |
| 40·8 | 1·385 |
| 48·5 | 1·475 |
| 49·8 | 1·515. |

Durch graphische Darstellung dieser Werthe hat Er eine Tabelle berechnet, in Bezug auf welche wir auf die Abhandlung verweisen. Er folgert aus ihr, dafs die Zunahme des spec. Gewichts nicht, wie diefs bei der Chlorwasserstoffsäure der Fall, der Procentzunahme proportional ist. — Mit obigen Zahlen stimmen die von C. G. Williams (2) angegebenen nahezu überein. Die Angabe Löwig's, dafs das spec. Gewicht der concentrirten Lösung von Bromwasserstoff = 1·29 sei, beruht nach Wright wahrscheinlich darauf, dafs die von Löwig (3) angewandte Säure eine grofse Menge Salzsäure enthielt.

Jod. Spec. Gew. wässeriger Lösungen von JH.

Auch das spec. Gewicht wässeriger Lösungen von Jodwasserstoffsäure hat C. R. A. Wright (4) bestimmt. Es wurde erst vermittelst Schwefelwasserstoff, Jod und Wasser verdünnte Jodwasserstoffsäure dargestellt, in dieser Jod aufgelöst, dann mit Phosphor bis zum Verschwinden der Farbe digerirt und einigemal destillirt. Der Procent-

(1) Chem. News **22**, 242 ; Bull. soc. chim. [2] **16**, 75. — (2) Jahresber. f. 1858, 438. — (3) Gmelin's Handb., 6. Aufl., **1**, 2. Abth., 331. — (4) Chem. News **22**, 253; Bull. soc. chim. [2] **16**, 75.

Spec. Gew. wässeriger Lösungen von JH.

gehalt wurde wie bei der Bromwasserstoffsäure bestimmt. Wright erhielt so folgende Zahlen :

| Proc. von HJ | Spec. Gew. bei 15° C. |
|---|---|
| 51·9 | 1·708 |
| 47·2 | 1·551 |
| 39·2 | 1·442 |
| 30·3 | 1·297 |
| 18·5 | 1·175 |
| 5·9 | 1·053 |

Durch graphische Darstellung wurde hieraus eine Tabelle berechnet. Aus dieser geht hervor, dafs die Zunahme des Procentgehaltes und die Zunahme der Dichte eben so wenig wie bei der Bromwasserstoffsäure einander proportional sind, doch lassen sich zwischen HCl, HBr und HJ folgende Relationen aufstellen :

| Spec. Gew. | Proc. von HCl | Verhältnifsmäfs. Proc. an HBr | Verhältnifsmäfs. Proc. an HJ |
|---|---|---|---|
| 1·050 | 1·000 | 0·64 | 0·54 |
| 1·100 | 1·000 | 0·63 | 0·54 |
| 1·150 | 1·000 | 0·62 | 0·53 |
| 1·200 | 1·000 | 0·60 | 0·52 |

Jodfluor.

G. Gore (1) hat durch Einwirkung von Jod auf Fluorsilber in Platingefäfsen neben Jodsilber und einem Doppelsalz von Jodsilber und Fluorplatin, Jodfluor erhalten. Dasselbe ist eine hochsiedende farblose Flüssigkeit, welche Quecksilber oder rothglühendes Platin nicht angreift. Sie wirkt dagegen auf Glas (bei 60° F.), auf rothglühende Krystalle von Silicium und auf Platin bei Gegenwart von geschmolzenem Fluorsilber. Sie raucht stark an der Luft und zersetzt sich mit Heftigkeit durch Wasser nach der Gleichung :



$$JFl_5 + 3H_2\Theta = 5HFl + HJ\Theta_3.$$

Verunreinigung von Jod durch Jodcyan.

C. Wittstein (2) hat durch Semenoff ein durch Jodcyan verunreinigtes Jod untersuchen lassen. Es stellte

(1) Chem. News **24**, 291 ; Phil. Mag. [4] **41**, 309 ; Bull. soc. chim. [2] **15**, 187 ; Lond. R. Soc. Proc. **19**, 235. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **20**, 261 ; Russ. Zeitschr. Pharm. **10**, 293 ; Dingl. pol. J. **200**, 310.

sich heraus, daſs dasselbe 28·75 Proc. Jodcyan enthielt. Wittstein macht bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, daſs nach einer Angabe von Herzog jodcyanhaltiges Jod durch Behandeln mit metallischem Eisen und Wasser eine Flüssigkeit liefere, aus welcher durch kohlensaures Kali alles Cyan mit dem Eisen ausfalle, so daſs das so bereitete Jodkalium cyanfrei sei.

Nach C. W. Blomstrand (1) ist die Angabe von Gerdy und Reindel, daſs Blutlaugensalz durch Jod keine Veränderung erleide, nicht richtig. Nach Ihm bildet sich durch directe Addition das Salz $\frac{K_2Cy_3}{K_2Cy_3}FeJ_2$, welches jedoch seiner groſsen Unbeständigkeit wegen in bestimmt isolirter Form nicht erhalten werden konnte. Jod gegen Blutlaugensalz.

H. Kämmerer (2) hat Untersuchungen über die Sauerstoffverbindungen der Halogene mitgetheilt. Er schlägt zunächst folgende Namenclatur vor : Sauerstoffverbindungen der Halogene.

| | |
|---|---|
| Cl | Chlor |
| ClH | Chlorsäure (Chlorwasserstoffsäure) |
| ClHΘ | Oxychlorsäure |
| $ClHΘ_2$ | Dioxychlorsäure |
| $ClHΘ_3$ | Trioxychlorsäure |
| $ClHΘ_4$ | Tetraoxychlorsäure. |

Die Säuren des Broms und Jods haben analoge Bezeichnungen. — In Bezug auf die Darstellung der Trioxybromsäure giebt Er Folgendes an. Rammelsberg (3) hatte angegeben, daſs die Angabe Henry's, Bromkalium werde durch Schmelzen mit trioxychlors. Kalium zu trioxybroms. Kalium oxydirt, nicht richtig sei. Bei Wiederholung des Versuchs von Henry überzeugte sich aber Kämmerer, daſs allerdings trioxybroms. Kali gebildet werde, daſs es aber nicht leicht sei, die Reaction, wegen der leichten Zersetzbarkeit von $KBrO_3$ auszuführen. Sie Trioxybromsäure.

(1) J. pr. Chem. [2] **3**, 207. — (2) Pogg. Ann. **138**, 390; Chem. Centr. 1870, 87. — (3) Berzelius' Jahresber. f. 1843 in der S. 69 citirten Abhandlung.

Trioxybromsäure.

gelang am besten, wenn in einem Porcellantiegel je 10 g $KCl\Theta_3$ bei möglichst niedriger Temperatur zum Schmelzen gebracht, in die Schmelze die berechnete Menge (oder besser noch weniger) von KBr in kleinen Portionen unter Umrühren eingetragen und so lange erhitzt wurde, bis die Masse teigig geworden war und die Bildung grofser Blasen begann. Es mifslingen jedoch trotz aller Vorsicht stets eine Anzahl Versuche und auch die Ausbeute der scheinbar gelungenen ist immer geringer, als die erwartete. Zusätze von $KH\Theta$, $Na_2C\Theta_3$ und die Anwendung von NaBr und $BaBr_2$ gaben keine besseren Resultate. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser wurde aus der Schmelze vollkommen reines $KBr\Theta_3$ erhalten. Eine bessere und sichere Reaction zur Darstellung dieses Salzes besteht in der Einwirkung von Brom auf Oxychlorsäure oder oxychlors. Kalium. Man leitet in eine Lösung von kohlensaurem Kali ($6 K_2C\Theta_3$) bis zum beginnenden Aufbrausen Chlor und fügt dann das Brom (2 Br) hinzu. Die gebildete Oxychlorsäure dient zuerst zur Oxydation des Broms :



$$2 Br + 5 Cl_2\Theta + H_2\Theta = 2 HBr\Theta_3 + 10 Cl.$$

Das frei werdende Chlor wirkt im Entstehungsmoment auf das noch unzersetzte kohlensaure Kali ein, neuerdings Oxychlorsäure, Kohlensäure und Chlorkalium bildend. Ein Ueberschufs an oxychlors. Salze schadet nicht. Um die freie Säure darzustellen, leitet man entweder in unter Wasser befindliches Brom einen langsamen Strom von $Cl_2\Theta$, oder man fügt zu in Wasser suspendirtem trioxybroms. Silber so lange Brom, bis diefs nicht mehr verschwindet. Eine Analyse zeigte, dafs eine auf letztere Weise erhaltene Säure vollkommen rein war. — In einer offenen Schale verdampft bis eben Zersetzungserscheinungen (Bildung von Brom und freiem Sauerstoff) eintraten, zeigte eine solche Säure einen Procentgehalt von 4·26 $HBr\Theta_3$. Wurde die verdünnte Säure in einer Retorte destillirt, so zeigte das Destillat in den meisten Fällen einen geringeren

Sauerstoffgehalt im Verhältnifs zum Brom, als der Formel $HBr\Theta_3$ entsprach. Man darf somit annehmen, dafs die Trioxybromsäure unter gewöhnlichem Luftdrucke nicht flüchtig sei, sondern bei ihrer Destillation, analog der Trioxychlorsäure, wahrscheinlich eine niedrigere Sauerstoffverbindung des Broms entstehe, die vielleicht bei längerer Berührung mit Wasser in Trioxybromsäure und Brom oder Bromwasserstoff zerfalle. Bestimmungen des Siedepunktes der verschiedenen Trioxybromsäurelösungen scheiterten an der Zersetzbarkeit derselben, die schon bei 40° sehr heftig wurde. Das Thermometer stieg aber niemals über 100°. Im Vacuum bis zur eben beginnenden Zersetzung concentrirt, enthielt die Säure 50·59 Proc. $HBr\Theta_3$, was gerade der Formel $HBr\Theta_3 + 7 H_2\Theta$ entspricht. Die Flüssigkeit war hierbei keineswegs zähe. Auf trockenes trioxybroms. Silber wirkt trockenes Brom nicht ein. — Wässerige Trioxychlorsäure im Vacuum concentrirt zeigte ebenfalls die Zusammensetzung $HCl\Theta_3 + 7 H_2\Theta$. Das spec. Gewicht dieses Hydrates war bei 14°,2 = 1·282. Wurde dasselbe noch länger im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen, so kam plötzlich ein Punkt der Concentration, bei dem stürmische Gasentwickelung eintrat. Dann hatte die Flüssigkeit die Zusammensetzung $2 HCl\Theta_3 + 9 H_2\Theta$. Diese Hydrate der Trioxychlorsäure werden bei —20° zähflüssig, ohne jedoch ganz oder theilweise zur Erstarrung gebracht werden zu können. Eine Siedepunktsbestimmung konnte auch bei der Lösung dieser Säuren nicht vorgenommen werden, doch stieg das Thermometer ehe Zersetzung eingetreten war nicht über 100°. — Trioxyjodsäure wurde durch Zersetzung des Silbersalzes (1) mittelst Jod dargestellt, da durch Zersetzung von trioxyjods. Baryum mittelst verdünnter Schwefelsäure die Säure

Trioxychlorsäure.

Trioxyjodsäure.

(1) Dasselbe wird leicht aus dem schön krystallisirenden Ammoniumsalz erhalten, welches aus kohlens. Ammoniak und trioxyjods. Baryt schon in der Kälte entsteht.

Trioxyjodsäure.

stets entweder baryumhaltig oder schwefelsäurehaltig ist. Alle Lösungen dieser Säure, die concentrirtesten wie die verdünnten, siedeten genau bei 100°. Bei 13° löst 1 Thl. $H_2\Theta$ 1·874 Thl. $J_2\Theta_5$. Diese Lösung ist zähflüssig, läfst sich nicht durch Papier filtriren, da es dieses in eine Art vegetabilischen Pergamentes, wie concentrirte Schwefelsäure verwandelt, krystallisirt bei —17° vollständig in, wie es scheint, hexagonalen Tafeln, schmilzt constant bei —15° und entspricht in ihrer Zusammensetzung der des zweiten Trioxychlorsäurehydrats, $2HJ\Theta_3 + 9H_2\Theta$. Spec. Gew. bei 13° = 2·1269. Eine Bestimmung des spec. Gew. von $J_2\Theta_5$ bei 9° war = 4·7987. Filhol (1) fand es gleich 4·250. Aus Kämmerer's Zahl berechnet sich das Atomvolum zu 69·60. Durch weitere Dichtigkeitsbestimmungen ergab sich, dafs die Atomvolumina der entsprechenden Hydrate von Trioxychlor- und Trioxyjodsäure gleich sind :

| Formel des Hydrats | Gehalt an Anhydrid in Proc. | Atomgewicht | Spec. Gewicht | Atomvolum |
|---|---|---|---|---|
| $HCl\Theta_3 + 7H_2\Theta$ | 35·78 | 210·5 | 1·262 | 166·7 |
| $HJ\Theta_3 + 7H_2\Theta$ | 55·30 | 304 | 1·8256 | 165·4 |
| $HCl\Theta_3 + 15H_2\Theta$ | 21·29 | 354·5 | 1·161 | 305·2 |
| $HJ\Theta_3 + 15H_2\Theta$ | 37·44 | 446·0 | 1·486 | 299·5 |
| $HCl\Theta_3 + 20H_2\Theta$ | 16·98 | 444·5 | 1·128 | 394·2 |
| $HJ\Theta_3 + 20H_2\Theta$ | 31·16 | 536·0 | 1·389 | 391·6 |

Affinitätsverhältnisse der Halogene in den Sauerstoffverbindungen.

Die entsprechenden Lösungen der Wasserstoffverbindungen der Halogene zeigten diese Relation nicht. — Da bei den Wasserstoffverbindungen der Halogene das Jod durch das Brom und das Brom durch das Chlor verdrängt wird, bei den Sauerstoffverbindungen aber umgekehrt in der Trioxychlorsäure das Jod das Chlor austreibt, so hat Kämmerer einige Versuche über die Affinitäts-

(1) Gmelin's Handb., 6. Aufl., I, 2. Abth., 295.

verhältnisse der Halogene in den Sauerstoffverbindungen angestellt. Er liefs auf einander einwirken : Affinitätsverhältnisse der Halogene in den Sauerstoffverbindungen.

**Br auf $ClH\Theta$, diese Einwirkung ist schon oben besprochen.**

**Br auf $ClH\Theta_2$, in wässeriger Lösung keine Einwirkung.**

**Br auf $Cl\Theta_2$, auch bei Gegenwart von Wasser keine Einwirkung.**

**J auf $Cl\Theta_2$, trocken keine, bei Gegenwart von Wasser nur sehr geringe Einwirkung.**

**Br auf $HCl\Theta_3$, es entsteht $HBr\Theta_3$, doch ist die Ausbeute sehr gering.**

**Br auf $HCl\Theta_4$, es entsteht $HBr\Theta_4$, aber nur unter ganz bestimmten, nicht leicht zu treffenden Bedingungen.**

**J auf $HCl\Theta_4$, $HCl\Theta_4 + J = HJ\Theta_4 + Cl$. Die Reaction ist beim Erwärmen vollständig.**

**Cl auf $HBr\Theta_3$, keine Einwirkung.**

**J auf $HBr\Theta_3$, $HBr\Theta_3 + J = HJ\Theta_3 + Br$.**

**Cl auf $HJ\Theta_3$, keine Einwirkung.**

**Br auf $HJ\Theta_3$, „ „**

**Cl auf $HJ\Theta_4$, „ „**

**Br auf $HJ\Theta_4$, „ „**

Bekanntlich wird AgCl durch JH und JK in JAg, durch BrH und BrK in BrAg, BrAg selbst durch JH oder JK in JAg verwandelt. Es war deshalb von Interesse, auch die Affinitätsverhältnisse der Halogene in ihren Sauerstoffverbindungen, in Bezug auf die von den Wasserstoffverbindungen sich ableitenden Verbindungen, kennen zu lernen. Die Versuche mit den Silberverbindungen der Halogene angestellt ergaben, dafs die Affinitätsverhältnisse der Halogene im an Sauerstoff gebundenen Zustande, gegenüber den Halogenmetallen dieselben sind, wie die, welche unter den letzteren gelten, die Stärken der Affinitäten mithin proportional sind der Gröfse der Atomgewichte. Es konnte also so die Trioxyjodsäure rückwärts wieder in Trioxybromsäure und Trioxychlorsäure verwandelt werden. Mit den Bleiverbindungen der Halogene entstanden Verbindungen von $Pb(J\Theta_3)_2$ und $PbCl_2$, $PbBr_2$, $PbJ_2$ und $Pb\Theta$. — In Bezug auf die Tetraoxyjodsäure bemerkt Kämmerer noch Folgendes. Vermischt man eine heifse Tetraoxyjodsäure.

Tetraoxyjodsäure.

wässerige Lösung des Salzes $K(J\Theta_4)$ mit einer heifsen Lösung von salpetersaurem Baryum und erhitzt kurze Zeit, so entsteht auch nach dem Erkalten kein Niederschlag, die Flüssigkeit reagirt aber stark sauer. Fügt man aber zu der sauren Lösung eine entsprechende Menge essigs. Kalium oder Natrium, so entsteht sofort ein völlig amorpher Niederschlag, der in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Er hat die Zusammensetzung $[BaH_3(J\Theta_6)]$ des Langlois'schen Salzes und nicht die von Rammelsberg gegebene unwahrscheinliche Formel $Ba_2J_2\Theta_9 + 3^1/_2 H_2\Theta$. Seine Entstehung verläuft nach der Gleichung :



$$K(J\Theta_4) + Ba(N\Theta_3)_2 + 2H_2\Theta = BaH_3(J\Theta_6) + KN\Theta_3 + HN\Theta_3.$$

Das Salz läfst sich weder durch kohlens. noch durch schwefels. Kalium und Ammonium zerlegen. Die Reaction zwischen tetraoxyjods. Kalium und salpeters. Blei geht nach der Gleichung vor sich :



$$3Pb(N\Theta_3)_2 + 2KJ\Theta_4 + 4H_2\Theta = Pb_3H_4(J\Theta_6)_2 + 2K(N\Theta_3) + HN\Theta_3.$$

Bei der Darstellung der $HJ\Theta_4$ aus dem braunen Silbersalz zersetzt man dieses vortheilhafter durch Chlor oder Brom, als durch Salpetersäure. — Kämmerer nimmt in diesen Sauerstoffverbindungen die Halogene mehrwerthig an und zwar hauptsächlich deshalb, weil die Wurtz'sche Kettenformel nur einbasische Säuren zuläfst, die Tetraoxyjodsäure aber jedenfalls mehrbasisch ist. Zum Schlufs giebt Er eine graphische Darstellung der Formeln dieser Verbindungen.

Constitution der Halogensauerstoffverbindungen.

F. Barker (1) stellt Betrachtungen über die rationellen Formeln der Oxyde des Chlors und analoger Oxyde an. Er hält es für wahrscheinlicher, dafs in den verschiedenen Chloroxydationsstufen das Chlor 1-, 3-, 5- und 7-werthig sei, als dafs die Sauerstoffatome darin eine Kette bilden, und zwar erstens deshalb, weil die höheren Oxydations-

(1) Am. Chemist [2] 3, 1.

stufen beständiger sind als die niederen und zweitens weil analog constituirten Verbindungen doch auch gleiche rationelle Formeln zukommen müssen. Nun sei aber der Phosphor in der Phosphorsäure $P_2\Theta_5$ von vielen Seiten (z. B. von Wurtz) als 5-werthig angenommen, folglich müsse auch in der Chlorsäure $Cl_2\Theta_5$ das Chlor 5- und in $Cl_2\Theta_3$ (entspr. $P_2\Theta_3$) das Chlor 3-werthig sein. Einen dritten Beweis gründet Er auf das spec. Volum der Unterchlorsäure $Cl_2\Theta_4$. Das spec. Gewicht der flüssigen Säure ist nach Niemann(1) ungefähr 1·5, also das spec. Volum $= \frac{135}{1 \cdot 5} = 90$. Nun ist nach den Untersuchungen von Kopp das spec. Volum des Chlors in seinen Verbindungen = 22·8, das des Sauerstoffs innerhalb des Radicals 12·2, aufserhalb desselben 7·8. Folglich ist das berechnete Molecularvolum bei der Annahme einer Sauerstoffkette = 76·8, bei der Annahme der Polyvalenz des Chlors = 94·4. Letztere Zahl kommt aber der berechneten merklich näher, als die erstere (2). — Den *Stickstoff* hält Barker dem entsprechend für 1-, 3- und 5-werthig, das *Kalium* in der Verbindung $K_2S_5$ für 5-werthig.

Constitution der Halogensauerstoffverbindungen.

Stickstoff. Löslichkeit der Alkalimetalle in Ammoniak.

Ch. A. Seely (3) hat die Löslichkeit der Alkalimetalle (4) in flüssigem Ammoniak untersucht. Man sättigt am besten wasserfreies Chlorcalcium bei 32° F. mit Ammoniak und bringt diefs dann in eine eiserne Retorte, die mit einer Glasröhre verbunden ist, welche zur Aufnahme des Metalls uud des sich condensirenden Ammoniaks dient. Blankes *Natrium* verliert beim Zutritt von Ammoniak zuerst seinen Glanz, schwillt an und verflüssigt sich dann zu einer rothen, bei Zutritt von mehr Ammoniak blau

(1) Gmelin's Handb, 6. Aufl., **1**, 2. Abth., 366. — (2) Diese Schlufsfolgerung Barker's erscheint deshalb als sehr zweifelhaft, weil Kopp's Zahlen nur aus organischen, d. h. Kohlenstoffverbindungen abgeleitet sind und daher zunächst auch nur für diese gelten. *A. M.* — (3) Chem. News **22**, 169. — (4) Vgl. Weyl, Jahresber. f. 1864, 162.

werdenden Flüssigkeit. Beim Verdunsten des Ammoniaks bleibt das Natrium in schneeartigen Krystallen zurück. Natriumamalgam wurde nicht gelöst. Kalium verhält sich dem Natrium analog; es löst sich zuerst mit rother, dann mit blauer Farbe. Lithium und Rubidium verhalten sich eben so, lösen sich jedoch nicht so leicht. Die schweren sowohl wie die Erdalkalimetalle waren unlöslich.

**Amalgam aus substituirten Ammoniumverbindungen.**

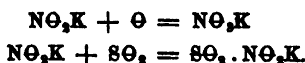
H. Landolt(1) hatte angegeben, dafs aus Trimethylaminchlorid nur bei Verunreinigung mit Salmiak durch Natriumamalgam ein dem Ammoniumamalgam ähnlicher Körper gebildet werde. C. M. Wetherill (2) hat deshalb Seine früheren Angaben (3) über diesen Gegenstand wiederholt und aus völlig reinem Methylammoniumoxalat ein Amalgam erhalten.

**Schwefelstickstoffsäuren (Azosulfosäuren).**

Ad. Claus (4) hat in zwei sehr ausführlichen Abhandlungen eine Fortsetzung Seiner Untersuchungen (5) über Schwefelstickstoffsäuren mitgetheilt. Wir müssen uns darauf beschränken folgende Uebersicht zu geben : Die Bildung dieser Säuren aus schwefliger Säure und salpetrigs. Kali beruht auf einer einfachen Reduction der salpetrigen Säure, nur dafs dabei nicht Ammoniak gebildet wird, sondern dafs ehe die Reduction so weit gegangen ist, das mehr oder weniger reducirte Product aus der salpetrigen Säure mit den durch Oxydation aus der schwefligen Säure entstandenen Gruppen $SO_3K$ in Verbindung tritt. So sind die Sulfoxyazosäuren Vorstufen der Sulfammonsäure und erstere können in der That durch weitere Reduction mit schwefliger Säure in die letztere übergeführt werden. Theilweis kommt bei der Bildung der Schwefelstickstoffsäuren aber auch das Bestreben des 3-werthigen

(1) Jahresber. f. 1868, 181. — (2) Sill. Am. J. [2] **1**, 369. — (3) Jahresber. f. 1865 in der S. 277 citirten Abhandlung. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 186, 221 u. 504; Ann. Chem. Pharm. **158**, 52 u. 194; Bull. soc. chim. [2] **15**, 179 u. **16**, 76. — (5) Jahresber. f. 1869, 230.

Stickstoffs in 5-werthigen überzugehen in Betracht. Eben so wie salpetrigs. Kali sich durch Aufnahme von einem Atom Sauerstoff in salpeters. Kali verwandelt, so hat es auch das Bestreben, die (zweiwerthige) Gruppe $S\Theta_2$ zu sich zu addiren : Schwefelstickstoffsäuren (Azosulfosäuren).



$$N\Theta_2K + \Theta = N\Theta_3K$$
$$N\Theta_2K + S\Theta_2 = S\Theta_2 . N\Theta_2K.$$

Die Verbindung $S\Theta_2N\Theta_2K$, welche bei der gewöhnlichen Methode der Darstellung der Schwefelstickstoffsäuren sofort wieder zersetzt wird, kann in der That isolirt werden, und zwar durch Einwirkung von einer alkoholischen Lösung von schwefliger Säure auf salpetrigs. Kali, indem so das gebildete Salz sich sofort ausscheidet und also einer weiteren Wirkung der schwefligen Säure entzogen wird. — Indem nun auf dieses Salz schweflige Säure von neuem einwirkt, vielleicht nach der Gleichung



$$S\Theta_2 . N\Theta_2K + S\Theta_2 + 2KH\Theta = N\Theta_2K(S\Theta_3K)_2 + H_2$$

entstehen durch das freiwerdende Wasserstoffgas weitere Schwefelstickstoffsäuren, indem ersteres entweder auf das neu gebildete Salz, oder auf die ihm vorhergehende Verbindung, oder endlich auf salpetrigs. Kali, mit oder ohne gleichzeitige Einwirkung neuer schwefliger Säure einwirkt.

Dargestellt werden die Schwefelstickstoffsäuren im Allgemeinen durch Einleiten von schwefliger Säure in eine alkalische Auflösung von salpetrigs. Kali; man erhält dabei verschiedene Producte, je nachdem man bei diesem Einleiten abkühlt oder nicht. *Alle diese Säuren sind Sulfosäuren* entweder des 3-werthigen, oder 5-werthigen Stickstoffs, welcher dabei noch mit Sauerstoff oder Wasserstoff verbunden sein kann. Hiernach unterscheidet Claus drei Gruppen : 1) *Sulfammonsäureverbindungen.* Diese enthalten alle 5-werthigen Stickstoff, welcher aus der Sulfongruppe $S\Theta_3K$ nur mit Wasserstoff verbunden ist. Sie geben beim Glühen mit Natronkalk sämmtlichen Stickstoff als Ammoniak ab. 2) *Sulfoxyazosäureverbindungen.* Diese

**Schwefelstickstoffsäuren (Azosulfosäuren).** enthalten ebenfalls nur 5-werthigen Stickstoff, welcher aber aufser Wasserstoff noch mit Sauerstoff verbunden ist. Sie geben nur einen Theil des Stickstoffs als Ammoniak beim Erhitzen mit Natronkalk ab. 3) *Sulfaminsäureverbindungen.* Diese enthalten nur 3-werthigen Stickstoff. Von diesen drei Klassen hat Claus folgende Verbindungen untersucht:

1) Sulfammonsäureverbindungen:


$\overset{v}{N}H(S\Theta_3K)_4$ Tetrasulfammons. Kali.


$\overset{v}{N}H_2(S\Theta_3K)_3$ Trisulfammons. Kali.

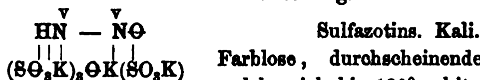

$\overset{v}{N}H_3(S\Theta_3K)_2$ Disulfammons. Kali.

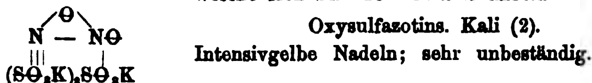
Das monosulfammons. Kali $NH_4(S\Theta_3K)$ konnte nicht erhalten werden; es würde mit schwefligs. Kali-Ammoniak $S\Theta(K\Theta)(\Theta NH_4)$ isomer, vielleicht auch identisch sein.

2) Sulfoxyazosäureverbindungen:

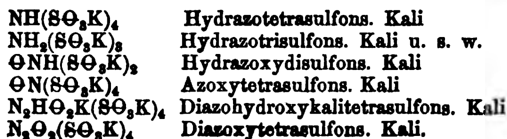

$\Theta\overset{v}{N}H(S\Theta_3K)_2$ Disulfhydroxyazos. Kali (1).
Harte, durchsichtige, glänzende Krystalle, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich; zersetzt sich beim Erwärmen über 60°.


$\Theta\overset{v}{N}(S\Theta_3K)_3$ Trisulfoxyazos. Kali.
Glänzende, durchsichtige, rhombische Tafeln. Ziemlich beständig.


$\overset{v}{H}N - \overset{v}{N}\Theta$, $(S\Theta_3K)_3\Theta K(S\Theta_3K)$ Sulfazotins. Kali.
Farblose, durchscheinende, rhombische Tafeln, welche sich bis 120° erhitzen lassen.


$N - N\Theta$ (mit Θ-Brücke), $(S\Theta_3K)_3S\Theta_3K$ Oxysulfazotins. Kali (2).
Intensivgelbe Nadeln; sehr unbeständig.

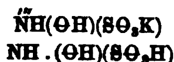
(1) Nach dem Verhalten dieser Verbindung kann dieselbe kein Hydroxylderivat $[\overset{'''}{N}(\Theta H)(S\Theta_3K)_2]$ sein. — (2) Statt der von Claus angewandten Nomenclatur, scheint mir die folgende bezeichnender zu sein, wobei unter Azoverbindung übrigens nur Stickstoffverbindung verstanden werden soll:



| | |
|---|---|
| $NH(S\Theta_3K)_4$ | Hydrazotetrasulfons. Kali |
| $NH_2(S\Theta_3K)_3$ | Hydrazotrisulfons. Kali u. s. w. |
| $\Theta NH(S\Theta_3K)_2$ | Hydrazoxydisulfons. Kali |
| $\Theta N(S\Theta_3K)_4$ | Azoxytetrasulfons. Kali |
| $N_2H\Theta_2K(S\Theta_3K)_4$ | Diazohydroxykalitetrasulfons. Kali |
| $N_2\Theta_2(S\Theta_3K)_4$ | Diazoxytetrasulfons. Kali. |

*A. M.*

3) Sulfaminsäureverbindungen :



| | |
|---|---|
| $\overset{\prime\prime\prime}{N}H(\Theta H)(S\Theta_3K)$ | Sulfhydroxylamins. Kali. |
| $NH.(\Theta H)(S\Theta_3H)$ | Sulfhydroxylaminsäure. Die wässerige Lösung dieser Säure läfst sich kurze Zeit kochen ohne zu zerfallen. |

In Bezug auf die Bemerkungen von Claus zu den Abhandlungen von Fremy (1) und von Chapman (2) verweisen wir auf die Abhandlung.

Wenn man, nach E. Divers (3) eine Alkalinitratlösung mit mehr Natriumamalgam als zur Reduction zu Nitrit erforderlich ist, versetzt, so entstehen unter Aufbrausen noch immer rothe Dämpfe. Kühlt man dabei ab und fügt das Amalgam nur ganz allmälig hinzu, so entweichen erst nach Zusatz von 2 Atomen Natrium lebhaft rothe Dämpfe, die verschwinden, wenn man 4 Atome Natrium angewandt hat. Die Flüssigkeit enthält nun, wenn gleich in verhältnifsmäfsig geringer Menge, ein Salz des Stickoxyds. Man stellt aus diesem das *Silbersalz* in der Weise dar, dafs man mit Essigsäure neutralisirt, mit Silbernitrat fällt, den entstandenen gelben Niederschlag mit heifsem Wasser auswäscht und bei 100° trocknet. Sollte der Niederschlag schwarz gefärbt sein, was durch einen von dem Natrium, dem Steinöl und dem essigs. Silber herrührenden Körper zuweilen vorkommt, so löst man ihn nach dem Auswaschen in sehr verdünnter Salpetersäure, filtrirt, versetzt vorsichtig mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und fügt dann Essigsäure hinzu. Der Niederschlag ist bis etwas über 100° beständig und im Wasser nahezu so unlöslich, wie Chlorsilber. Derselbe wird durch Licht nicht verändert, ist in Essigsäure unlöslich, löslich aber in Ammoniak, verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, aus welchen

Salze des Stickoxyds.

(1) Jahresber. f. 1870, 273. — (2) Jahresber. f. 1870, 420. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **19**, 425; Chem. News **23**, 206; Zeitschr. Chem. 1871, 225; Chem. Centr. 1871, 460; Sill. Am. J. [3] **2**, 202; Bull. soc. chim. [2] **15**, 175.

Salze des Stickoxyds.

Lösungen er unverändert wieder abgeschieden werden kann. Durch concentrirte Salpetersäure wird er sofort unter Entwickelung rother Dämpfe oxydirt, mäfsig concentrirte Säuren zersetzen ihn unter Bildung von Stickstoff, salpetriger und Salpetersäure. Eben so wird er durch lösliche Chloride oder durch Schwefelwasserstoff zersetzt. — Die Analyse dieses Körpers lieferte Zahlen, welche ungefähr auf die Formel AgNΘ stimmten; die Abweichungen erklärt Divers aus der nicht vollkommenen Trockenheit der Substanz, sowie aus dem Anhaften einer geringen Menge des oben erwähnten schwarzen Körpers. — Die ursprüngliche alkalisch reagirende Lösung mit Essigsäure so lange versetzt, bis mit Silbernitrat kein brauner Niederschlag mehr entsteht, giebt mit den meisten Metallen unlösliche Niederschläge. Mit Jodkalium giebt dieselbe keine Reaction, Jodlösung wurde augenblicklich entfärbt, beides sowohl in der neutralen wie sauren Lösung. Mit Essigsäure erhitzt entwickelt sich Stickoxydul : $2N\Theta H = N_2\Theta + \Theta H_2$. — Divers nennt die Säure, welche dem Salz NΘAg zu Grunde liegt, *untersalpetrige Säure* (hyponitrous acid).

Salpetrige und Salpetersäure im Regenwasser.

Nach M. Chabrier (1) überwiegt bei ruhiger Luft in dem Regenwasser die salpetrige Säure, bei Stürmen aber die Salpetersäure, besonders wenn der Regen in der Mitte des Unwetters gesammelt war.

Ch. Erkin (2) fand in dem Quellwasser eines unbebauten Hügels in der Nähe von Bath, bei welchem eine Verunreinigung durch faulende organische Substanz ausgeschlossen war, 65 Gran Salpetersäure in der Gallone. Diefs veranlafste Ihn, die Gesteine dieses Hügels auf in Wasser lösliche stickstoffhaltige Substanzen zu untersuchen. Er fand in :

(1) Compt. rend. **72**, 1273. — (2) Chem. Soc. J. [2] **9**, 64.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Granem Kalkmergel | 1·1 | Th. | Stickstoff | in | 1·000000 Th. |
| Haupt Oolith (Great oolith) | 1·3 | „ | „ | „ | 1·000000 „ |
| Mineralien des grünen Sandsteins | 2·23 | „ | „ | „ | 1·000000 „ |
| „ „ Lias | 3·6 bis 4 | „ | „ | „ | 1·000000 „ |
| „ der Walkerde | 3·0 | „ | „ | „ | 1·000000 „ |
| Unterer Oolith (Inferior oolith) | 6·9 bis 7·6 | „ | „ | „ | 1·000000 „ |

Scheinbare Isomere der Untersalpetersäure.

C. W. Hasenbach (1) hat die Angabe Nylander's (2), daſs unter den Producten der Einwirkung von Salpetersäure auf arsenige Säure eine bei 13° siedende, mit der Untersalpetersäure isomere Verbindung enthalten sei, einer Prüfung unterzogen. Er erhielt zwar eine bei 10 bis 13° siedende Flüssigkeit, die auch nach der Dampfdichtebestimmung und Analyse die Zusammensetzung der Untersalpetersäure hatte, es stellte sich aber heraus, daſs dieselbe nichts weiter als ein Gemenge von wenig salpetriger Säure mit viel Untersalpetersäure war. Die Flüssigkeit zersetzte sich durch fortwährende Destillation in Stickoxyd und Untersalpetersäure, indem die darin enthaltene salpetrige Säure in diese Producte zerfiel. Die Dämpfe derselben durch ein heiſses Rohr geleitet zersetzten sich nicht, sondern es resultirte die ursprüngliche Flüssigkeit. Daraus schloſs Hasenbach, daſs Untersalpetersäure mit Stickoxyd sich in höherer Temperatur zu salpetriger Säure verbinden, und daſs auch Stickoxyd und Sauerstoff im Volumverhältniſs von 4 : 1 sich zu dieser Verbindung vereinigen müsse. Beides fand Er durch den Versuch bestätigt, ja es ist nach Ihm die Darstellung von reiner salpetriger Säure vermittelst Durchleiten von Untersalpetersäure und Stickoxyd durch ein heiſses Rohr eine sehr bequeme. Die so erhaltene reine salpetrige Säure war bei gewöhnlicher Temperatur eine tief dunkelblaue Flüssigkeit, deren Farbe bei etwa — 10° in eine prächtig indigblaue über-

Salpetrige Säure.

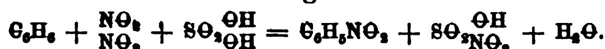
(1) J. pr. Chem. [2] 4, 1; Sill. Am. J. [3] 2, 362; Bull. soc. chim. [2] 16, 236. — (2) Jahresber. f. 1866, 141.

ging. Bei einer Temperatur von — 30° erstarrte sie nicht. — Durch obiges Verhalten der Untersalpetersäure wurde die Annahme Müller's, dafs dieselbe in höherer Temperatur in $N\Theta_2$ zerfällt, bestätigt; bei niedriger Temperatur ist die Affinität des Stickoxyds zu der Gruppe $N\Theta_2$ nicht grofs genug, um das Molekül $N_2\Theta_4$ zu zerreifsen, sobald letzteres aber durch die Wärme in $2\,N\Theta_2$ zerfallen, geht die Verbindung vor sich, indem nun dieser Widerstand nicht mehr vorhanden. Hiernach war es wahrscheinlich,

Chlorid, Bromid und Cyanid der Salpetersäure.

dafs auch Chlor, Brom, Jod sich direct mit erhitzter Untersalpetersäure verbinden würden. In der That konnte so leicht das Chlorid $N\Theta_2Cl$ erhalten werden, das Bromid bildete sich ebenfalls (zerfiel aber bei der Destillation immer theilweis in seine Bestandtheile), dagegen konnte das Jodid nicht erhalten werden. Beim Durchleiten von Cyan und Untersalpetersäure durch ein heifses Rohr wurden weifse seideglänzende Nadeln erhalten; dieselben explodirten jedoch ohne nachweisbare Ursache selbst bei starker Abkühlung mit furchtbarer Heftigkeit, so dafs ihre Zusammensetzung nicht festgestellt werden konnte, doch ist es wahrscheinlich, dafs sie als das Cyanid der Salpetersäure zu betrachten sind. Sauerstoff wirkte auf Untersalpetersäure nicht ein, salpetrige Säure jedoch nahm denselben schon in der Kälte, leichter in der Wärme auf, unter Bildung von Untersalpetersäure. Hierauf gründet Hasenbach eine einfache Methode zur Darstellung dieser Säure. Aus erbsengrofsen Stücken von arseniger Säure entwickelt man durch Oxydation mit rother rauchender Salpetersäure ein Gemenge von salpetriger Säure und Untersalpetersäure und leitet dann einen Strom von Sauerstoff oder Luft in dieses ein. Nach einmaliger Rectification ist dann die Untersalpetersäure für die meisten Zwecke rein genug. — Auf wasserfreie Schwefelsäure wirkt Untersalpetersäure unter Bildung der Rose'schen Verbindung $N_2\Theta_3S\Theta_3$ ein. Da diese sich mit Wasser in Schwefelsäure, Stickoxyd und salpetrige Säure spaltet, so hält Hasenbach für sie die

Armstrong'sche Formel $\left.\begin{matrix}S\Theta_2\\S\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_{N\Theta_2}^{N\Theta_2}$ für wahrscheinlich. Mit Schwefligsäureanhydrid verband sich Untersalpetersäure zu einer weifsen festen Masse, die aber, da die Darstellung in gröfseren Quantitäten nicht gelang, nicht näher untersucht wurde. Hasenbach hält sie auf Grund einiger allerdings nur mit kleinen Mengen ausgeführter Analysen für $S\Theta_2{}_{N\Theta_2}^{N\Theta_2}$. Kohlenoxyd wurde durch Untersalpetersäure zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlensäure oxydirt, zum Theil verband es sich damit zu einer sehr flüchtigen Flüssigkeit, die sich mit Wasser unter Aufbrausen zersetzte. Dieselbe ist ebenfalls nicht weiter untersucht. Auf Benzol wirkte die Untersalpetersäure unter Bildung von Nitrobenzol und Oxalsäure ein. Bei Zusatz von Schwefelsäure zu dem Gemisch von Benzol und Untersalpetersäure bildete sich unter Entwicklung eines Theiles der Untersalpetersäure nur Nitrobenzol, wahrscheinlich nach der Gleichung : Chlorid, Bromid und Cyanid der Salpetersäure.



$$\Theta_6H_6 + {}_{N\Theta_2}^{N\Theta_2} + S\Theta_2{}_{\Theta H}^{\Theta H} = \Theta_6H_5N\Theta_2 + S\Theta_2{}_{N\Theta_2}^{\Theta H} + H_2\Theta.$$

L. Carius (1) hat die Zersetzung der Salpetersäure in der Wärme studirt. Die Bestimmung der specifischen Gewichte (2) der Gase, welche sich durch Erhitzen der Salpetersäure bilden, gab folgende Resultate : Zersetzung der Salpetersäure durch die Wärme.

| Temperatur der Zersetzung | Specifisches Gewicht des Dampfgemenges Luft = 1 | Differenz | H = 1 |
|---|---|---|---|
| 86° | 2·05 | | 29.6 |
| 100° | 2·02 | | 29·1 |
| 130° | 1·92 | 0·10 | 27·6 |
| 160° | 1·79 | 0·13 | 25·8 |
| 190° | 1·59 | 0·20 | 23·0 |
| 220° | 1·42 | 0·17 | 20·4 |
| 250° | 1·29 | 0·13 | 18·6 |
| 256° | 1·25 | | 18·0 |
| 265° | 1·24 | | 17·9 |
| 312° | 1·23 | | 17·8 |

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 828. — (2) Die Bestimmung geschah nach der Methode von Dumas und zur Controle nach einer neuen, von Carius selbst herrührenden.

Zersetzung der Salpetersäure durch die Wärme.

Das spec. Gewicht dieser Gase bleibt also von etwa 256⁰ bis 312⁰ constant; es scheint also *keine Aenderung* der Zusammensetzung der letzteren mehr stattzufinden; und zwar ist es 18 (H = 1), d. h. $^4/_7 . 31·5$ dem spec. Gewicht des Salpetersäuredampfes, dieses spec. Gewicht mufs aber gerade eintreten, wenn die Zersetzung nach der Gleichung



$$(H N \Theta_3)_2 = (N \Theta_2)_2 + \Theta H_2 + \Theta$$

beendigt ist. Es wird also die auch sonst unwahrscheinliche Annahme, dafs salpetrige Säure in dem Dampfgemenge enthalten sei, widerlegt. Um die Mengen des freiwerdenden Sauerstoffs annähernd zu bestimmen, wurde Salpetersäure mit Luft eingeschlossen erhitzt, und aus der Volumzunahme der Luft nach dem Oeffnen über Wasser das Volum des freibleibenden Sauerstoffs erhalten. Carius erhielt so folgende Zahlen:

*1 g Salpetersäure liefert Sauerstoffgas :*

| Temp. | Bei Anwesenheit von Luft | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 15 cbcm | 250 cbcm | 1200 cbcm | Berechnet |
| 130⁰ | 13·08 cbcm | 15·47 cbcm | 16·89 cbcm | 17·26 cbcm |
| 180⁰ | 22·70 „ | 33·30 „ | 38·45 „ | 37·26 „ |
| 200⁰ | 23·39 „ | — | 50·80 „ | 52·05 „ |

Die Sauerstoffmenge steigt bis zum gewissen Punkte mit der beigemengten Luft und mit der Zersetzungstemperatur; *über* 200⁰ etwa wurden aber für gleichen Luftzusatz annähernd *gleiche Mengen Sauerstoff* gefunden. Berechnet man endlich aus den spec. Gewichten der Dampfgemenge die freigewordenen Sauerstoffmengen, so sind diese unter 200⁰ annähernd gleich den bei viel Luft gefundenen. — Aus den spec. Gewichten der Dampfgemenge läfst sich berechnen, wie viel Procente Salpetersäure sich nach der oben angegebenen Gleichung bei verschiedenen Temperaturen unter 256⁰ zersetzt haben und wie viel Sauerstoff dabei gebildet ist. Man erhält so folgende Tabelle:

| Temp. der Zersetzung | Spec. Gew. H = 1 | Procente der Zersetzung | Sauerstoff aus 1 g $HNO_3$ |
|---|---|---|---|
| 86° | 29·6 | 9·53 | 8·43 cbcm |
| 100° | 29.1 | 11·77 | 10·41 „ |
| 130° | 27·6 | 18·78 | 16·62 „ |
| 160° | 25·8 | 28·96 | 26·22 „ |
| 190° | 23·0 | 49·34 | 43·69 „ |
| 220° | 20·4 | 72·07 | 63·79 „ |
| 250° | 18·6 | 93·03 | 82·30 „ |
| 256° | 18·0 | 100·00 | 88·47 „ |

G. Lemoine (1) hat Untersuchungen über die wechselseitige Umwandlung der beiden allotropischen Zustände des Phosphors angestellt. Die Versuche wurden sämmtlich bei der Siedetemperatur des Schwefels (440°) im Deville'schen Apparat ausgeführt. Die Ballons (von 60 bis 600 cbcm Inhalt) wurden nach Einfuhr des Phosphors luftleer gemacht, verschlossen und dann in allen ihren Theilen auf 440° erhitzt. Nach einiger Zeit wurde dann um intermediäre Temperaturen zu vermeiden sehr schnell mit warmem Wasser gekühlt und die beiden Modificationen des Phosphors durch Schwefelkohlenstoff getrennt und quantitativ bestimmt. Lemoine schliefst aus Seinen sehr zahlreichen Versuchen, dafs die Umwandlung des Phosphors vor allem eine Dampftensionserscheinung ist; die Schnelligkeit der Umwandlung hängt sehr von der Menge ab, von welcher man ausgeht, sie nimmt ab, je mehr man sich einer Grenze nähert. Aber welche der beiden allotropen Modificationen man auch anwendet, immer neigt sich die Umwandlung derselben Grenze, ungefähr 3·6 g gew. Phosphor im Liter zu.

Phosphor. Umwandlung der allotropischen Zustände des Phosphors in einander.

A. Stiassny (2) hat Phosphor unter einer Glasglocke verbrennen lassen, unter welche ein Schälchen mit einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali gestellt war. Zu-

Verbrennung des Phosphors neben doppelt-chroms. Kali.

(1) Compt. rend. **73**, 797, 837 u. 990; Zeitschr. Chem. 1871, 477; Ann. chim. phys. [4] **24**, 129; Bull. soc. chim. [2] **16**, 8. — (2) Dingl. pol. J. **199**, 414.

erst bildeten sich wie sonst dicke Nebel von Phosphorsäureanhydrid, als aber der Sauerstoffgehalt zu gering war, phosphorige Säure, welche nun einen Theil der Chromsäure des zweifach-chromsauren Kali's zu Chromoxyd reducirte. Die Reaction war von einer Grünfärbung der entstandenen Dämpfe begleitet; der zurückbleibende Phosphor sublimirte gleichsam in das Schälchen, während er in die rothe Modification überging.

Phosphor gegen Ammoniak.

T. A. Commaille (1) hat Seine Untersuchungen (2) über die Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphor fortgesetzt. Blondlot (3) hatte angegeben, man erhalte durch die Einwirkung dieser Substanzen aufeinander zuerst eine grüne, dann eine schwarze Verbindung. Comaille hat nun letztere unter mannigfacher Variirung der Einwirkungsart darzustellen versucht, aber nur einen grünlichen, mehr oder weniger dunklen Körper erhalten, der nichts weiter als die von Ihm schon früher beschriebene Verbindung $P^3H$ war, welche eine Spur Ammoniak aufgenommen hatte. Gasförmiges Ammoniak wirkt gar nicht oder doch nur sehr wenig auf Phosphor ein, eben so wenig eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak. Aber alkoholische Lösungen von Ammoniak zwei und einen halben Monat mit Phosphor in Berührung gelassen, erzeugten nichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas, das eben erwähnte grünliche Pulver und kleine Krystalle, welche wahrscheinlich phosphorigsaures oder unterphosphorigsaures Ammoniak waren. Der Alkohol im Wasserbade verdunstet, lieferte eine syrupdicke Masse, aus welcher sich wenig Krystalle unbekannter Natur absetzten.

Phosphor gegen Terpentinöl.

Nach Untersuchungen von H. Köhler (4) und Schimpf beruht die antidotarische Wirkung des Terpentinöls bei Phosphorvergiftungen darauf, dafs der Phosphor

(1) Monit. Scientif. [3] 1, 701. — (2) Jahresber. f. 1869, 234. — (3) Jahresber. f. 1868, 186. — (4) Berl. klin. Wochenschrift 1870, 50 durch Dingl. pol. J. 199, 510.

sich mit Terpentinöl zu einer unschädlichen Verbindung, der *terpentinphosphorigen* Säure, verbindet. Diese Verbindung ist schon von Jonas (1) beschrieben, aber nicht näher untersucht. Man erhält sie nach Köhler und Schimpf, wenn man in zwei Pfund gewöhnliches (sauerstoffhaltiges) Terpentinöl, welches auf 40° erwärmt ist, nach und nach $1^1/_2$ Loth Phosphor einträgt, mit der Vorsicht, den Kolben vom Sandbade zu entfernen, wenn der Phosphor geschmolzen, und dann zu schütteln. Beim Erkalten scheidet sich überschüssiger, schnell roth werdender Phosphor und ein Theil der Verbindung als krystallinische, wallrathähnliche Masse aus, welche man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen kann. Die Mutterlauge giebt noch mehr der Verbindung und erstarrt zuletzt vollständig. Aus der Lösung von Phosphor in reinem sauerstofffreiem Terpentinöl scheidet sich der Phosphor unverändert wieder ab. Hat das Terpentinöl längere Zeit am Lichte gestanden, so kann sich der Phosphor mit demselben entzünden. — Die terpentinphosphorige Säure ist weifs, reagirt sauer und läfst sich an der Luft nicht aufbewahren, indem sie sich in eine klebrige, nach Kienöl riechende harzige Substanz verwandelt, in welcher sich Phosphorsäure direct nachweisen läfst. Ueber 50° schmilzt sie unter Zersetzung zu einer gelben Harzmasse; im Wasserstoffstrom zersetzt sie sich bei 40° unter Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas. Sie löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und Alkalien. Mit den Erden und Metalloxyden bildet sie unlösliche Salze. Die Analyse des *Barytsalzes* führte zu der Formel $C_{20}H_{15}PO_8Ba$. — Von dieser Säure vertragen Kaninchen und Hunde 0·03 bis 0·3 g in alkoholischer Lösung, nur die Körpertemperatur sinkt. Die Säure wird durch den eigenthümlich campherartig riechenden Harn abgeschieden und geht bei der Destillation in das alkalisch

Phosphor gegen Terpentinöl.

(1) Ann. Chem. Pharm. 34, 238.

reagirende Destillat über. Letzteres zeigt die Reactionen der phosphorigen Säure, reducirt Sublimatlösung zu Calomel, und fällt aus Silberlösung metallisches Silber.

Phosphorwasserstoffgas.

Nach A. W. Hofmann (1) läfst sich reines von Wasserstoff freies Phosphorwasserstoffgas nur durch Zersetzung von Jodphosphonium durch Kalilauge oder Wasser erhalten. Man bringt das Jodphosphonium in erbsengrofsen Stücken mit kleinen Glasstückchen gemischt in ein kleines Standgefäfs, dessen doppelt durchbohrter Kautschukkork ein Trichterrohr mit Kugel und Hahn und ein Entwicklungsrohr trägt. Durch tropfenweises Zufliefsenlassen von Kalilösung (z. B. von gewöhnlicher Verbrennungslauge) erhält man dann ohne alle Erwärmung einen regelmäfsigen Strom Phosphorwasserstoff, den man beliebig abbrechen und wieder in Gang setzen kann. Aus 7·3 g wird nahezu ein Normalliter des Gases erhalten. Dasselbe wird durch Chlorkalk völlig absorbirt, ist daher ganz frei von Wasserstoffgas. Es ist nicht freiwillig entzündlich, entzündet sich jedoch leichter als Phosphorwasserstoffgas, welches durch Schwefel der Selbstentzündlichkeit beraubt ist. Beim Durchleiten durch Salpetersäure, welche eine Spur salpetrige Säure enthält, wird es selbstentzündlich. Durch einen Tropfen rauchender Salpetersäure oder durch den Dampf von Chlor- oder Bromwasser wird es sogleich entzündet; eben so manchmal bei Absorptionsversuchen mit Chlorkalk. Die Entzündungstemperatur liegt höher als 100°, da es durch siedendes Wasser nicht entzündet wird. Es entzündet sich dagegen mitunter durch die Reibung des Glasstöpsels in einer Glasflasche.

Phosphorwasserstoffgas, durch Einwirkung von Phosphor auf Kaliumhydrat entwickelt, enthielt nur 15 Proc. Phosphorwasserstoffgas als Mittel aus zehn Bestimmungen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 200; Berl. Acad. Ber. 1871, 84; Zeitschr. Chem. 1871, 380; Sill. Am. J. [3] **1**, 140; Bull. soc. chim. [2] **15**, 170.

Eine bessere Ausbeute wurde bei Steigerung der Menge des Phosphors im Verhältnifs zur Kalilauge erhalten, eine noch bessere bei Anwendung von alkoholischer Kalilösung, indem dann das Gas 45 Volumproc. Phosphorwasserstoff enthielt. Auch durch Behandeln von Phosphorcalcium mit rauchender Salzsäure oder durch Zerlegung von krystallisirter phosphoriger Säure durch die Wärme konnte kein völlig reines Phosphorwasserstoffgas erhalten werden; bei einem sorgfältig geleiteten Versuche enthielt diefs Gas auf letztere Weise dargestellt noch 6·3 Volumproc. Wasserstoff.

Zersetzung des $PCl_3$ durch Wasser.

Die Beobachtung, dafs Phosphorchlorür sehr häufig einen röthlich-gelben Ring absetzt, wenn der Dampf desselben mit der feuchten Luft in Berührung ist, hat K. Kraut (1) veranlafst, das Verhalten des Phosphorchlorürs zu Wasser zu untersuchen. Wird Phosphorchlorür in Eiswasser unter stetem Umrühren eingetropft, mit der Vorsicht, dafs sich kein unzersetztes Chlorür am Boden ablagert, so geht die Zersetzung ganz in bekannter Weise vor sich und aus der kaum sichtbar getrübten Flüssigkeit setzt sich, wenn überhaupt, doch erst bei mehrtägigem Stehen eine äufserst zarte Phosphorhaut ab. Tropft man dagegen dasselbe Chlorür in siedendes Wasser, so bringt jeder Tropfen lebhaftes Zischen und Feuererscheinung, sowie eine dicke Abscheidung von amorphem Phosphor hervor. Bei Anwendung von mäfsig warmem Wasser tritt ohne Feuererscheinung eine erhebliche Abscheidung von Phosphor ein. Viel Phosphor entsteht auch, wenn man Phosphorchlorür mit wenig Wasser, d. h. mit etwas phosphoriger Säure destillirt, unter gleichzeitiger Bildung von Orthophosphorsäure. Diese Reaction läfst sich durch die Gleichung



$$5PCl_3 + 12H_2O = 3H_3O_3PO + 2P + 15HCl$$

oder

(1) Ann. Chem. Pharm. 158, 332; Zeitschr. Chem. 1871, 320; Bull. soc. chim. [2] 16, 71.

Zersetzung des $PCl_3$ durch Wasser.



$$PCl_3 + 4H_2\Theta,PH\Theta = 3H_2\Theta,P\Theta + 2P + 3HCl$$

ausdrücken. *Phosphorbromür* verhält sich beim Destilliren mit Phosphorigsäurehydrat wie das Chlorür, nur scheint die Zersetzung bei etwas höherer Temperatur einzutreten.

Kraut vergleicht das Verhalten des Phosphorchlorürs gegen Wasser mit demjenigen des Thionylchlorürs (1) gegen heifses Wasser:

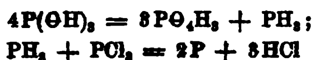


$$S\Theta Cl_2 + 5H_2\Theta,S\Theta = 4H_2\Theta,S\Theta_2 + 2S + 2HCl.$$

A. Geuther (2) hat die Versuche Kraut's wiederholt und bestreitet die Richtigkeit einiger derselben. Sowohl Phosphorchlorür, welches mit überschüssigem Phosphorsuperchlorid versetzt und dann fünfmal rectificirt war, als solches, welches mit überschüssigem Phosphor versetzt und dann im Wasserbade destillirt war, brachte mit Wasser von gewöhnlicher Zimmertemperatur keine Ausscheidung von Phosphor hervor; dasselbe war der Fall, als das Wasser auf 60° bis 80° und bis nahe zum Kochen erhitzt wurde. Anders verlief die Reaction, als sehr wenig Wasser in einem weiten Probirrohr, welches auf 100° erwärmt war, mit Phosphorchlorür zusammengebracht wurde. In diesem Falle entstand eine Feuererscheinung, bestehend in einer fahlen, wenig glänzenden Flamme. Nach Geuther geht hierbei die Sache so zu, dafs das Phosphorchlorür in den Röhrchen zum Theil dampfförmig wird, dieser Dampf sich mit Wasserdampf in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure zersetzt und diese letztere in fein vertheiltem und wahrscheinlich beträchtlich heifsem Zustande durch den Sauerstoff der im Röhrchen gegenwärtigen Luft zu Phosphorsäure verbrennt. In manchen Fällen, jedoch nicht immer, bemerkt man nach Vollendung der Reaction eine sehr geringe Menge von fein vertheiltem rothem Phosphor, welche wahrscheinlich durch Zersetzung der phosphorigen Säure durch die bei der Ver-

(1) Carius, Ann. Chem. Pharm. 106, 330. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 7, 112; J. pr. Chem. [2] 4, 440.

brennung des gröfsten Theils derselben im Sauerstoff hervorgebrachte höhere Temperatur gebildet wird. In einem Röhrchen, aus welchem man durch lebhaftes Kochen des darin befindlichen Wassers alle Luft entfernt hat, tritt durch Phosphorchlorür weder die Feuerscheinung, noch eine Abscheidung von Phosphor ein. — Dafs bei der Destillation von Phosphorchlorür mit phosphoriger Säure freier Phosphor und Orthophosphorsäure entstehen, bestätigt Geuther. Phosphoroxychlorid bildet sich hierbei nicht. Die für diese Zersetzung von Kraut aufgestellte Gleichung fafst Geuther als in den zwei Phasen



$$4P(\Theta H)_3 = 3P\Theta_4H_3 + PH_3;$$
$$PH_3 + PCl_3 = 2P + 3HCl$$

verlaufend auf.

Einwirkung von $PCl_3$ auf Chloride und Anhydride.

A. Michaelis (1) hat Seine Untersuchungen über die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Anhydride und Chloride fortgesetzt (2). Es stellte sich im Allgemeinen heraus, dafs wenn in der auf das Phosphorchlorür einwirkenden Verbindung ein Körper enthalten war, der grofse Affinität zum Chlor hatte, viel Phosphorsäure und wenig Phosphoroxychlorid gebildet wurde. So bildeten z. B. die meisten Metalloxyde Chlormetall, phosphorsaures Salz und wenig Phosphoroxychlorid. Direct zu Metall reducirt wird nur das Bleioxyd. Antimon macht aus Phosphorchlorür den Phosphor frei unter Bildung von Antimonchlorür. Danach hat also das Antimon die gröfste Affinität zum Chlor.

Flüssiges *Schwefligsäureanhydrid* (3) mit Phosphorchlorür durch ein glühendes Rohr geleitet, bildete Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid unter gleichzeitigem Absatz von freiem Schwefel an den kälteren Stellen des Rohres :



$$S\Theta_2 + 3PCl_3 = PCl_3S + 2PCl_3\Theta.$$

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 7, 110; J. pr. Chem. [2] 4, 449. — (2) Jahresber. f. 1870, 280. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 281.

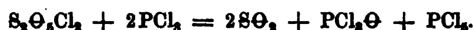
Einwirkung von $PCl_3$ auf Chloride und Anhydride.

*Sulfurylhydroxylchlorid* wirkte schon in der Kälte auf Phosphorchlorür ein, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Salzsäure. Die Einwirkung verlief nach der Gleichung* :



$$2PCl_3 + 8SO_2(OH)Cl = P_2O_5 + 3S_2O_5Cl_2 + 2SO_2 + 8HCl.$$

Phosphorchlorür und *Pyrosulforylchlorid* wirkten ebenfalls schon in der Kälte auf einander :



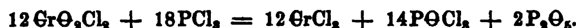
$$S_2O_5Cl_2 + 2PCl_3 = 2SO_2 + PCl_3O + PCl_5.$$

*Chromacichlorid* darf man wegen der Heftigkeit der Einwirkung nur tropfenweise zu stark abgekühltem Phosphorchlorür fliefsen lassen. Jeder Tropfen verursacht lebhaftes Zischen und Feuererscheinung, die jedoch nur zuerst sichtbar ist, indem sich die Retorte bald mit einem undurchsichtigen blaugrünen Anflug beschlägt. Die letzten Tropfen verursachen zuweilen Detonation. Die Reaction verlief nach der Gleichung :



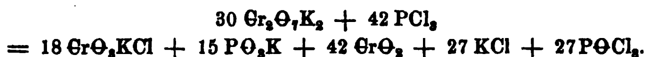
$$4CrO_2Cl_2 + 6PCl_3 = 4CrCl_3 + PCl_5 + 3POCl_3 + P_2O_5.$$

Indem aber das Phosphorsuperchlorid theilweis auf das Anhydrid einwirkte, entstand noch mehr Oxychlorid :



$$12CrO_2Cl_2 + 18PCl_3 = 12CrCl_3 + 14POCl_3 + 2P_2O_5.$$

Phosphorchlorür mit *Kaliumdichromat* zwei Tage lang auf 166$^0$ erhitzt, hatte theilweis das Dichromat in chlorchromsaures Kali übergeführt, vielleicht nach der Gleichung:



$$30\,Cr_2O_7K_2 + 42\,PCl_3$$
$$= 18\,CrO_2KCl + 15\,PO_3K + 42\,CrO_2 + 27\,KCl + 27POCl_3.$$

Phosphorchlorür und *Antimonigsäureanhydrid* bildeten amorphen Phosphor und Antimonchlorür. Da sich nun bei der Einwirkung (1) von $PCl_3$ auf $As_2O_3$ Phosphorsäureanhydrid, Chlorarsen und freies Arsen gebildet hatten, so lag die Vermuthung nahe, dafs das auf analoge Weise freigewordene Antimon Phosphor aus dem Chlorür abgeschieden hatte. Diefs wurde auch durch den directen Ver-

(1) Jahresber. f. 1870, 281.

Einwirkung von $PCl_3$ auf Chloride und Anhydride.

auch bestätigt. Arsen und Wismuth mit Phosphorchlorür erhitzt, schieden nur Spuren von Phosphor ab. Daraus folgt dafs Antimon, wenigstens bei höherer Temperatur, gröfsere Affinität zum Chlor hat als Phosphor, Arsen und Wismuth. — *Antimonsäureanhydrid* und *Wismuthoxyd* zersetzten sich mit Phosphorchlorür nach den Gleichungen :



$$Sb_2O_5 + 2PCl_3 = 2SbCl_3 + P_2O_5;$$



$$7Bi_2O_3 + 7PCl_3 = 2P_2O_9Bi_2 + 8BiCl_3 + PCl_3O + 2BiOCl.$$

Phosphorchlorür und Bleioxyd auf 160⁰ erhitzt wirkten nicht auf einander ein, wurde aber Bleioxyd mit Phosphorchlorür befeuchtet und direct über der Lampe erhitzt, so erfolgte unter Erglühen und Flammenerscheinung heftige Einwirkung, indem viel Blei reducirt wurde :



$$6PbO + 2PCl_3 = P_2O_6Pb + 3PbCl_2 + 2Pb.$$

Dieser Versuch ist sehr geeignet, die reducirende Wirkung des Phosphorchlorürs zu demonstriren.

Bleisuperoxyd wirkt auf erwärmtes Phosphorchlorür unter Feuererscheinung ein, gemäfs der Gleichung :

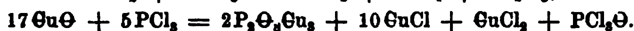


$$4PbO_2 + 4PCl_3 = P_2O_6Pb + 3PbCl_2 + 2PCl_3O.$$

Zinnoxyd und Kupferoxyd wirkten bei 160⁰ auf Phosphorchlorür nach der Gleichung ein :

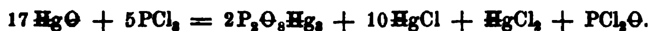


$$5SnO_2 + 4PCl_3 = 4SnCl_2 + SnCl_4 + 2P_2O_5;$$



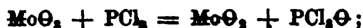
$$17CuO + 5PCl_3 = 2P_2O_8Cu_3 + 10CuCl + CuCl_2 + PCl_3O.$$

*Kupferoxyd* mit Phosphorchlorür befeuchtet und ziemlich stark über der Lampe erhitzt, wird nach obiger Gleichung unter Erglühen und Flammenerscheinung zersetzt. Gefälltes Quecksilberoxyd wirkt schon in der Kälte auf Phosphorchlorür, krystallisirtes erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 160⁰ gemäfs der Gleichung :



$$17HgO + 5PCl_3 = 2P_2O_8Hg_3 + 10HgCl + HgCl_2 + PCl_3O.$$

*Molybdänsäure* färbte sich in der Kälte mit Phosphorchlorür unter Erwärmen blau, beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 160⁰ färbte sich der Röhreninhalt braun. Die Einwirkung verlief hierbei nach der Gleichung :



$MoΘ_3 + PCl_3 = MoΘ_2 + PCl_3Θ$;



$3MoΘ_3 + 2PCl_3Θ = 3MoΘ_2Cl_2 + P_2Θ_5$.

*Wolframsäure* mit Phosphorchlorür selbst bis 200° erhitzt, färbte sich nur oberflächlich grün, ohne sonst weiter verändert zu werden. Auch auf Mangansuperoxyd und Eisenoxyd übt das Phosphorchlorür keine Wirkung aus.

Festes Phosphoroxychlorid und -oxybromchlorid.

A. Geuther und A. Michaelis (1) ist es gelungen, das gewöhnliche Phosphoroxychlorid und das Phosphoroxybromchlorid im festen Zustande zu erhalten. Kühlt man nach Ihnen reines Phosphoroxychlorid einige Zeit auf — 10° ab, so bleibt es flüssig, meist auch noch, wenn es umgeschüttelt wird; berührt oder reibt man aber mittelst eines spitzen Glasstabes innerhalb der Flüssigkeit die Gefäfswand, so erstarrt es sofort krystallinisch. Die langen farblosen blätterigen oder säulenförmigen Krystalle schmelzen erst bei — 1·5° wieder. Sie sind unter dieser Temperatur sehr beständig und können längere Zeit auf Eis liegen, ohne sich zu zersetzen. Ein kleiner Krystall davon vermag eine auf — 2° abgekühlte gröfsere Masse flüssigen Oxychlorids leicht völlig zum Erstarren zu bringen. Das Phosphoroxybromchlorid $PCl_2BrΘ$ erstarrt beim Abkühlen unter 0° zu grofsen, farblosen, blätterigen Krystallen, welche erst bei + 11° wieder flüssig werden. Es sieht so aus, als ob $PΘCl_3$, $PΘBrCl_2$ und $PΘBr_3$ isomorph wären.

Constitution des Phosphoroxychlorids.

A. W. Cronander (2) sucht zu beweisen, dafs das Phosphoroxychlorid nicht $PO_2Cl_3$, sondern $(2PO_5)$, $3PCl_5$ constituirt sei.

Phosphoroxychlorid gegen Borchlorid.

Phosphoroxychlorid vereinigt sich, nach G. Gustavsohn (3), äufserst leicht, unter Zischen, mit Chlorbor. Die so entstehende Verbindung $PBΘCl_6 = PΘCl_3 + BCl_3$ kann jedoch durch anhaltendes Sublimiren völlig wieder in ihre Componenten zerlegt werden. Schon bei gewöhnlicher

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 769; Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 7, 108; Bull. soc. chim. [2] 16, 233. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 752. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 417.

Temperatur entweicht, wenn auch langsam, Borchlorid. Durch Wasser und feuchte Luft wird die Verbindung sofort zersetzt. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr schmitzt sie bei 73°. — Dieser Körper kann auch durch Erhitzen von Borsäureanhydrid mit Phosphoroxychlorid oder von Phosphorsäureanhydrid mit Borchlorid im zugeschmolzenen Rohr erhalten werden :



$$B_2\Theta_3 + 2POCl_3 = PB\Theta_4 + PB\Theta Cl_6;$$



$$P_2\Theta_5 + 2BCl_3 = PB\Theta_4 + PB\Theta Cl_6.$$

Die hierbei in den Röhren zurückbleibende Masse $PB\Theta_4$ bildet zunächst wohl nur ein Gemenge oder eine sehr lockere Verbindung : $2\,PB\Theta_4 = P_2\Theta_5 + B_2\Theta_3$, da aus der wässerigen Lösung erst Borsäure auskrystallisirt. Glüht man sie aber, so wird sie unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkalien unter Bildung von borsaurem und phosphorsaurem Salz. Es hatte sich durch das Glühen also offenbar die schon von A. Vogel (1) beschriebene Verbindung $PB\Theta_4$ gebildet.

A. Geuther und A. Michaelis (2) haben durch Einwirkung von Untersalpetersäure oder salpetriger Säure auf stark abgekühltes Phosphorchlorür neben Phosphoroxychlorid $P\Theta Cl_3$ das Chlorid der Pyrophosphorsäure $P_2\Theta_3Cl_4$ erhalten. Dasselbe ist eine farblose Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 215° liegt, welche sich aber nicht völlig unzersetzt destilliren läfst, indem ein Theil derselben dabei in $P\Theta Cl_3$ und $P_2\Theta_5$ zerfällt, nach der Gleichung : Pyrophosphorsäurechlorid.



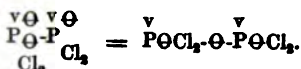
$$3P_2\Theta_3Cl_4 = 4P\Theta Cl_3 + P_2\Theta_5.$$

Die Dämpfe dieses Chlorids rauchen an der Luft wie wasserfreie Schwefelsäure und verkohlen den Kork. Spec. Gew. bei 7° = 1·58. Mit Wasser zersetzt es sich sofort unter Bildung von Salzsäure und gewöhnlicher Phosphor-

(1) Jahresber. f. 1870, 286. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 766; Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 7, 103; Bull. soc. chim. [2] 16, 231.

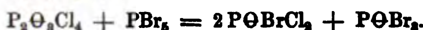
Pyrophosphorsäurechlorid.

säure. Geuther und Michaelis geben dem Chloride die rationelle Formel :

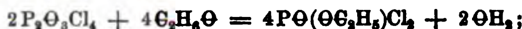


Dieselbe wird dadurch bewiesen, daſs dieſs Chlorid mit Phosphorsuperchlorid drei Mol. Phosphoroxychlorid, mit Phosphorsuperbromid zwei Mol. $PCl_2BrΘ$ und ein Mol. $PBr_3Θ$ bildet nach den Gleichungen :





Durch Alkohol wird das Pyrophosphorsäurechlorid in folgender Weise zersetzt :





Deswegen, weil das Pyrochlorid mit Wasser nicht Pyro-, sondern gewöhnliche Phosphorsäure liefert, kommt der Pyrophosphorsäure vielleicht nicht die Formel $PΘ(ΘH)_2 - Θ - PΘ(ΘH)_2$, sondern eine unsymmetrische $P(ΘH)_3 \genfrac{}{}{0pt}{}{-Θ-}{-Θ-} PΘ(ΘH)$ zu. — Es wurde noch versucht, das Pyrophosphorsäurechlorid durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phosphoroxychlorid, gemäſs der Gleichung $2 PΘCl_3 + N_2Θ_3 = PΘCl_2 - Θ - PΘCl_2 + 2 NΘCl$, sowie durch sehr allmähliche Einwirkung von $P_2Θ_5$ auf $PCl_5$ zu erhalten, beides jedoch mit negativem Erfolg. Auch die Darstellung eines Pyrophosphorsäurebromids durch Einwirkung von $N_2Θ_4$ oder $N_2Θ_3$ auf $PBr_3$ gelang nicht; es entstand nur gewöhnliches Phosphoroxybromid und Phosphorsäureanhydrid.

G. Gustavsohn (1) bemerkt in Bezug auf diese Abhandlung, daſs Er durch Erhitzen äquivalenter Mengen Phosphorsäureanhydrid und Phosphoroxychlorid im zuge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 758.

schmolzenen Rohr bis auf 200° während 36 Stunden eine sehr dickflüssige, durchsichtige Masse erhalten habe, welche voraussichtlich das nach der Gleichung $P_2\Theta_5 + P\Theta Cl_3 = 3 P\Theta_2 Cl$ gebildete *Metaphosphorsäurechlorid* enthalten werde.

Nach T. E. Thorpe (1) läfst sich Phosphorsulfochlorid sehr leicht durch Einwirkung von Fünfach-Schwefelphosphor auf Phosphorsuperchlorid erhalten : Phosphorsulfochlorid.



$$P_2S_5 + 3 PCl_5 = 5 PSCl_3.$$

Beide Substanzen in diesem Verhältnifs in ein Glasrohr eingeschlossen, wurden bei 150° in wenigen Minuten unter Bildung von reinem Phosphorsulfochlorid verflüssigt. Dasselbe siedet bei 126° unter 770 mm B., sein Dampf ist äufserst reizend, mit Luft verdünnt dagegen aromatisch angenehm.

A. Michaelis (2) beschreibt einige Eigenschaften des Phosphorsulfobromids. Dasselbe bildet nach Ihm gelbe Octaëder, die aus einer Lösung in Phosphorbromür leicht gut ausgebildet erhalten werden können. Es hat einen aromatischen, die Augen heftig reizenden Geruch und schmilzt bei 35°; einmal geschmolzen zeigt es sehr schön die Eigenschaft der Ueberschmelzung. Das Phosphorsulfobromid ist nicht unzersetzt destillirbar, indem sich unter Abscheidung von Schwefel ein eigenthümlicher Körper bildet, den Michaelis später beschreiben will. Es ist in Aether, Schwefelkohlenstoff, Phosphorchlorür und Phosphorbromür leicht löslich, mit Wasser, selbst mit siedendem, zersetzt es sich nur langsam (3) unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Schwefel, Phosphorsäure und phospho- Phosphorsulfobromid.

(1) Chem. News **24**, 135; Zeitschr. Chem. 1871, 467; Phil. Mag. [4] **42**, 305; Bull. soc. chim. [2] **16**, 234. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 777; Bull. soc. chim. [2] **16**, 233; ausführlichere Angaben über Darstellung und Eigenschaften finden sich Ann. Chem. Pharm. **164**, 36 (1872). — (3) Michaelis bemerkt hierbei, dafs auch Phosphorsulfochlorid nur schwer von Wasser angegriffen werde und theilweis mit diesem überdestillirt werden könne.

riger Säure. Dieselben Producte erhält man durch Zersetzung mit Ammoniak. Mit Phosphorsuperchlorid geht die Umsetzung vor sich :



$$5 PBr_3S + 3 PCl_5 = 5 PCl_3S + 3 PBr_5.$$

Darstellung von Phosphorsäure.

E. B. Shuttleworth (1) bespricht die Vorschriften der englischen und amerikanischen Pharmacopoe für die Darstellung verdünnter Phosphorsäure.

Umwandlung von $Ag_3PO_4$ in $AgPO_3$.

Nach E. N. Horsford (2) bildet sich durch Glühen eines Gemenges von reinem Sand und dreibasisch-phosphorsaurem Silber das entsprechende Salz der Metaphosphorsäure.

Arsen. Arsen in Pyriten.

H. A. Smith (3) hat verschiedene Sorten Pyrit und die aus ihnen in der Technik erhaltenen Producte auf Arsen untersucht. Er zieht aus Seinen Bestimmungen den Schlufs, dafs das Arsen der Pyrite in viele technische Producte übergeht und in manchen sich anhäuft.

Sulfide des Arsens.

L. F. Nilsson (4) hat die Sulfide des Arsens zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung gemacht. Es existiren nach Ihm nur die Verbindungen $AsS_2$, $AsS_3$ und $AsS_5$. Das schwarze Sulfür $AsS_6$ von Berzelius, sowie $AsS_{10}$ und $AsS_{18}$ waren nur Gemenge. Das Arsensulfür $AsS_2$ hat nicht das Vermögen, Salze zu bilden; $AsS_3$ giebt mit alkoholischen Sulfhydraten braune amorphe Verbindungen von der allgemeinen Formel $RS, AsS_3 + n aq$. Ein *zweibasisches* Salz wurde nur von Strontium erhalten. *Mehrbasische* Salze wurden im luftleeren Raume, öfter gut krystallisirt erhalten, nämlich von Ba und Sr $2 RS, AsS_3$ und $3 RS, AsS_3$, von Ca sogar $7 CaS, AsS_3 + 25 HO$. Bei den wahren Alkalien geht eine ganz andere Reaction vor sich; bei Ka und Na entsteht unter Abscheidung von metallischem Arsen $3 RS, AsS_5 + n$ aq., bei $NH_4S, HS$

(1) Pharm. J. Trans. [3] 2, 384. — (2) Am. Chemist [2] 1, 284. — (3) Chem. News 23, 221; Am. Chemist [2] 2, 52. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 989 (corr.).

bildet sich nur $NH_4S, 3\,AsS_3$, indem sich mit dem Schwefelwasserstoff auch Schwefelammonium verflüchtigt. Aehnliche saure Salze entstehen beim Behandeln der einbasischen Salze mit Wasser. Die *dreifach-sauren* Salze werden auch gebildet, wenn eine kochende Lösung von Soda oder kohlensaurem Kali mit $AsS_3$ gesättigt wird. Das Calciumsalz giebt mit kaltem Wasser, braunes $CaS, 4\,AsS_3 + 10\,aq.$ mit warmem gelbes $CaS, 9\,AsS_3$. Die Sättigungscapacität des Arsensulfids ist also sehr geräumig, indem Salz mit 1, 2, 3, 4, 6, 9 $AsS_3$ auf ein Atom RS und außerdem basische Salze mit 2, 3, 7 RS auf $AsS_3$ existiren. — Das mit Salzsäure aus verdünnter Lösung von Natriumsulfarseniat ausgefällte Sulfid ist ein Sulfhydrat $AsS_5, 3\,HS$, das nur bei fortgesetztem Kochen mit Wasser seinen Schwefelwasserstoffgehalt vollständig verliert. Bei Auflösung von $AsS_5$ in alkalischen Sulfhydraten wurden folgende Salze erhalten : Sulfide des Arsens.


$3\,KS, AsS_5 + 2\,HO$


$3\,NaS, AsS_5 + 15\,HO$


$5\,NH_4S, 3\,AsS_5$ (amorph)


$3\,BaS, AsS_5 + 2\,BaS, AsS_5 + 8\,HO$


$3\,SrS, AsS_5 + 2\,SrS, AsS_5 + 8\,HO$


$5\,CaS, 2\,AsS_5 + 12\,HO$


$5\,MgS, 2\,AsS_5 + 30\,HO.$

C. W. Blomstrand begleitet diese Abhandlung mit einigen theoretischen Betrachtungen über die Constitution dieser Verbindungen.

Kocht man, nach Riekher (1), frisch gefälltes Arsensulfür mit überschüssiger Eisenchloridlösung und etwas Salzsäure, so wird das Arsensulfür unter Reduction des Eisenchlorids in Arsenchlorür verwandelt, welches völlig überdestillirt. In Bezug auf die Bedeutung dieser Reaction für analytische Chemie verweisen wir auf den betreffenden Theil dieses Berichtes. Umwandlung von Arsensulfür in -chlorür.

(1) N. Jahrb. Pharm. 26, 9.

Umwandlung von Arsensäure in Arsenchlorür.

Nach J. Mayrhofer (1) wird Arsensäure von concentrirter Salzsäure unter Entwicklung von Chlor reducirt und in Arsenchlorür umgewandelt. Verdünnte Säuren bewirken diese Reduction nur theilweis; so giebt eine Säure von 1·1 spec. Gew. bei der Destillation mit Arsensäure nur noch Spuren von Arsen und eine solche von 1·04 spec. Gew. (nach Fresenius und Souchay) (2) kein Arsen mehr im Destillat. Arsensäureanhydrid wird durch trockene Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in Arsenchlorür unter Chlorentwicklung umgewandelt. Die Zersetzung dauerte bei 45 g Arsensäure etwa 100 Stunden. Führt man diesen Versuch so aus, daſs man das Anhydrid durch eine Kältemischung bis —20° abkühlt, so erhält man nicht $AsCl_5$; auch durch Einleiten von Chlor in abgekühltes Arsenchlorür konnte dieſs nicht erhalten werden.

Bor.

Borsäure und Schwefelsäureanhydrid.

Nach C. Schultz-Sellac (3) liefert die Lösung von Borsäure in conc. Schwefelsäure beim Eindampfen eine zähflüssige bis glasharte Masse, welche nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann. Versetzt man aber die Lösung mit Schwefelsäureanhydrid, oder löst man Borsäure in rauchender Schwefelsäure, so daſs die Lösung nur noch schwach raucht, so bilden sich nach einiger Zeit blättrige Krystalle von der Zusammensetzung $2\,(HB\Theta S\Theta_4) + S\Theta_3$. Da diese beim Erhitzen $S\Theta_3$ abgeben, so können sie wohl nicht als $B_2(S\Theta_4)_3 + H_2\Theta$ angesehen werden.

Borchlorid gegen Schwefel.

G. Gustavsohn (4) giebt an, daſs Schwefel und Borchlorid selbst bei anhaltendem Erhitzen auf 250° nicht auf einander wirken.

Kohlenstoff.

Verhalten des Diamants in der Hitze.

R. v. Schrötter (5) hat sich durch die Mittheilungen von Morren (6) über die Verbrennbarkeit des Diamants

(1) Ann. Chem. Pharm. **158**, 326; Zeitschr. Chem. 1871, 320; Bull. soc. chim. [2] **16**, 71. — (2) Jahresber. f. 1862, 161. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 12; Zeitschr. Chem. 1871, 315. — (4) In der S. 259 citirten Abhandlung. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 462. — (6) Jahresber. f. 1870, 288.

Verhalten des Diamants in der Hitze.

veranlafst gesehen, früher von Ihm angestellte Versuche mitzutheilen. Ein Diamant, welcher eine geschliffene, an den Rändern etwas verletzte, reine und ganz wasserhelle Raute bildete, wurde in einen kleinen, zur Hälfte mit gebrannter Magnesia gefüllten hessischen Tiegel gelegt, der übrige Raum des Tiegels ebenfalls mit gebrannter Magnesia fest ausgefüllt, der Tiegel mit einem Porcellandeckel geschlossen und in einen zweiten hessischen Tiegel so gestellt, dafs er mit einer etwa einem Centimeter dicken Schichte von Graphit umgeben, den äufseren Tiegel nirgends berührte. Nachdem auch dieser Tiegel gut verschlossen war, wurde das Ganze dem Starkbrande des Porcellanofens an der heifsesten Stelle ausgesetzt. Nach dem Erkalten zeigte sich der Diamant an seiner Oberfläche etwas matt, ohne die geringste Schwärzung oder Trübung im Innern. Als jedoch der Versuch so wiederholt wurde, dafs der Diamant in Platinblech eingewickelt war, hatte das Platin, das zu einem Tropfen zusammengeschmolzen war, Kohlenstoff aufgenommen und der Diamant sein Aussehen gänzlich geändert. Er war nicht mehr weifs, sondern seine Oberfläche leicht geschwärzt und im Innern von schwarzen Streifen dendritisch durchzogen. Das Schwarz dieses Diamantes war ein reines, nämlich das des Rufses, also des amorphen Kohlenstoffs, während die natürlichen sogenannten schwarzen Diamanten immer nur weniger oder mehr dunkelbraun gefärbt erscheinen (1). Die Dichte des Diamants war durch das Glühen in Magnesia von 3·480 bei 18° C. auf 3·473, durch Glühen bei Berührung mit Platin auf 3·458 gesunken. Aus einer grofsen Reihe von spec. Gew.-Bestimmungen verschiedener Diamante ergab sich als mittlere Dichte bei 18·1° 3·51432 ± 0,00065. Schrauf (2) bestimmte die Dichte des grofsen Diamantes der kais. österreichischen Schatz-

(1) Vgl. Jacquelain, Ann. chim. phys. [3] **20**, 459. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **54**, 479.

kammer, genannt der „Florentiner", zu 3·5143, Dufrenoy (1) giebt als Dichte des von Brasilien nach Europa gebrachten 52·275 g schweren Diamantes Etoile du Sud 3·529 bei 15° an.

Natur des Kohlenstoffs in Meteoreisen.

M. Berthelot (2) hat Kohlestückchen untersucht, welche sich an einem Meteorstein von Cranbourne (in der Nähe von Melbourne, Australien) gefunden hatten. Es stellte sich heraus, daſs dieselben aus *Graphit* bestanden, wie Er sich aus geschmolzenem Eisen abscheidet. Der Meteorstein muſs also eine sehr hohe Temperatur gehabt und sich schnell abgekühlt haben.

Verbrennung des Kohlenstoffs.

Nach Dubrunfaut (3) verbrennt Zuckerkohle, mit vollkommen trockenem Kupferoxyd gemischt, bei den Temperaturen, welche man bei organischen Analysen anwendet, nicht; dagegen leicht und vollständig unter denselben Verhältnissen in einem Strom überhitzter Wasserdämpfe oder feuchter Luft. Dubrunfaut folgert hieraus, daſs die Kohle überhaupt nur unter dem Einfluſs des Wassers, welches sie in $H_2$ und $CO$ zerlege, verbrennen könne und daſs beim Verbrennen im trockenen Sauerstoff dieser eben doch noch Feuchtigkeit enthalten habe. Reine und trockene Gase seien überhaupt noch unbekannt.

Analyse der in den Steinkohlen enthaltenen Gase.

E. v. Meyer (4) theilt in einer vorläufigen Mittheilung einige Analysen der in den Steinkohlen enthaltenen Gase mit. Nuſsgroſse Stücke einer harten dichten Kohle wurden in einem mit ausgekochtem Wasser gefüllten Kolben erhitzt und die fortwährend sich entwickelnden Gase über luftfreiem Wasser aufgefangen. Die procentische Zusammensetzung derselben war :

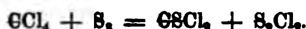
(1) Jahresber. f. 1855, 904. — (2) Compt. rend. **73**, 494; Bull. soc. chim. [2] **16**, 237. — (3) Compt. rend. **73**, 1395; Zeitschr. Chem. 1871, 598; Instit. 1871, 194. — (4) J. pr. Chem. [2] **4**, 42; Dingl. pol. J. **201**, 461; Chem. News **24**, 271.

| | 1 | 2 |
|---|---|---|
| $CO_2$ | 16·9 | 22·4 |
| $CH_4$ | 20·4 | 22·3 |
| N | 53·3 | 48·0 |
| O | 1·7 | 4·1 |
| schwere Kohlenwasserstoffe durch $SO_4H_2$ absorbirbar | 7·7 | 3·2 |

Meyer läfst es unentschieden, ob die vorher niemals gefundenen schweren Kohlenwasserstoffe erst durch das Erhitzen auf 100° entstanden oder fertig gebildet in den Kohlen enthalten waren. Diese Frage will Er durch Ausziehen der Gase mittelst einer Quecksilberluftpumpe zu entscheiden suchen.

Einwirkung von Schwefel auf $CCl_4$.

Nach G. Gustavsohn (1) wirkt Schwefel auf Vierfach-Chlorkohlenstoff bei 130° leicht ein, nach der Gleichung:



$$CCl_4 + S_2 = CSCl_2 + S_2Cl_2.$$

Chlorbromkohlenstoff.

E. Paterno (2) beschreibt zwei neue Chlorbromkohlenstoffe. Chloroform wird mit Brom (gleiche Moleküle) sechs bis acht Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt, nach dem Oeffnen desselben, wobei sehr viel Gas entweicht, die ölige Flüssigkeit erst mit alkalischem, dann mit reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann fractionirt destillirt. Man erhält so eine bei 104·3° siedende Flüssigkeit, deren Analyse zu der Formel $CCl_3Br$ führte. Frisch destillirt ist dieselbe farblos, im Licht färbt sie sich durch Ausscheidung von Brom leicht braun. Ihr Geruch ist ähnlich dem des Chloroforms oder des Vierfach-Chlorkohlenstoffs. Spec. Gew. bei 0° = 2·058, bei 19·5° = 2·017, bei 99·8° = 1·842. Gleichzeitig mit diesem Körper bildet sich noch in geringer Menge eine andere Substanz, welche wahrscheinlich $CCl_2Br_2$ ist. — Durch Einwirkung von Brom auf $C_2HCl_5$ bei 200° entstand neben einer grofsen Menge Gas ein fester Körper, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt die

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 418. — (2) Gazz. chim. ital. 1871, 593.

Zusammensetzung $C_2Cl_4Br_2$ besafs. Derselbe hat einen campherähnlichen Geruch, ähnlich dem Kohlensesquichlorid und krystallisirt auch in ähnlichen Formen. Diese Verbindung, welcher **Paterno** die Formel $\begin{array}{l}CCl_3\\ |\\ CClBr_2\end{array}$ giebt, ist isomer mit der von **Malaguti** aus Zweifach-Chlorkohlenstoff und Brom erhaltenen. Letztere hat wahrscheinlich die Constitution



$$\begin{array}{l}CCl_2Br.\\ |\\ CCl_2Br.\end{array}$$

Kohlensulfid $CS$.

Als A. W. **Hofmann** (1) das S. 198 beschriebene Eudiometer bei $100^0$ mit Schwefelkohlenstoffdampf füllte und durch diesen den Inductionsfunken hindurchschlagen liefs, entstand nicht das dem Kohlenoxyd entsprechende Kohlensulfid.

Starrer Schwefelkohlenstoff.

M. **Ballo** (2) suchte nachzuweisen, dafs (wie Er sagt) der freudig begrüfste „starre Schwefelkohlenstoff" **Wartha's** (3) nur eine Verbindung oder ein Gemenge des Schwefelkohlenstoffs mit Wasser sei. **Ballo** beobachtete nämlich, dafs beim Schmelzen des nach **Wartha** dargestellten Schwefelkohlenstoffschnees der Schwefelkohlenstoff trübe ist und auf seiner Oberfläche sich eine Wasserschicht befindet. Eine quantitative Wasserbestimmung lieferte 17·3, 36·14 und 27·09 Proc. Die Formel 2 $CS_2 + H_2O$, welche früher von **Duclaux** (4) aufgestellt wurde, verlangt 19·14 Proc. Als Er ferner den Schwefelkohlenstoff mit einer Schicht von absolutem Alkohol bedeckte, um den in die Flüssigkeit eingeführten Luftstrom völlig zu trocknen, entstand kein fester Schwefelkohlenstoff, obgleich viel Schwefelkohlenstoff verdunstete und die Temperatur der Flüssigkeit von $+20$ bis auf $-11{\cdot}5^0$ sank. Eben so ent-

(1) Siehe die S. 197 citirte Abhandlung. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 118; Bull. soc. chim. [2] 15, 41. — (3) Jahresber. f. 1870, 292. — (4) Jahresber. f. 1867, 158.

stand nur sehr wenig Schwefelkohlenstoffschnee, wenn statt Weingeist concentrirte Schwefelsäure angewandt wurde. Durch die entstehende Abkühlung bildeten sich dann Krystalle des zweiten Hydrates der Schwefelsäure $H_2S\Theta_4 + H_2\Theta$. Starrer Schwefelkohlenstoff.

V. Wartha (1) entgegnet hierauf, dafs Er ja gezeigt habe, dafs Schwefelkohlenstoff mit absolut wasserfreiem Aether in der Caraffe der Carré'schen Luftpumpe verdampft erstarre, und dafs auch absolut reiner und absolut trockener Schwefelkohlenstoff im hinreichend grofsen Vacuum plötzlich verdampft zum Theil fest werde. Dafs sich kein fester Schwefelkohlenstoff gebildet habe, als Ballo den Schwefelkohlenstoff mit Alkohol oder Schwefelsäure bedeckt, sei natürlich, da nach Ballo's Angaben dabei nur eine Temperaturerniedrigung von — 11·5° resp. — 9° eingetreten sei und der feste Schwefelkohlenstoff, wie Er früher gezeigt, erst bei — 12° bis — 13° schmelze. Der Wassergehalt rühre daher, dafs fester Schwefelkohlenstoff eben so wie feste Kohlensäure den Wassergehalt der Atmosphäre auf sich condensire.

Dem gegenüber bemerkt Ballo (2), dafs Er auch keinen festen Schwefelkohlenstoff erhalten, als Er den mit Alkohol überschichteten Schwefelkohlenstoff durch Aufsetzen des betreffenden Gefäfses auf eine Kältemischung bis auf —18° abgekühlt und dann einen Luftstrom eingeleitet habe, während unter Wasser verdampft sich schon bei viel höherer Temperatur auf dem Eis angewachsen die charakteristischen blumenkohlähnlichen Krystallisationen zeigten. Eben so wie das krystallisirte Schwefligsäurehydrat lasse sich auch der krystallisirte Schwefelkohlenstoff erhalten, wenn man einen mit Schwefelkohlenstoffdämpfen beladenen Luftstrom durch mit Schnee und Kochsalz auf — 15° abge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 180. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 294.

kühlte Röhren leitet. Trockne man jedoch hierbei die Luft durch Chlorcalcium, so bilde sich diese Verbindung nicht. Unter der Luftpumpe habe Er keinen Schwefelkohlenstoff zum Erstarren bringen, sondern nur bis — 16⁰ abkühlen können; sogleich haben sich aber nebelartige Häutchen an seiner Oberfläche gebildet, als gewöhnliche Luft zu dem so abgekühlten Schwefelkohlenstoff getreten sei. — Ballo schliefst aus diesen Versuchen, dafs der durch Einführen eines Luftstromes in Schwefelkohlenstoff erhaltene Schnee jedenfalls ein Schwefelkohlenstoffhydrat sei; wenn Schwefelkohlenstoff mit absolut trockenem Aether unter der Luftpumpe wirklich erstarre und das erhaltene Product wasserfrei sei, so müsse dieses von dem auf obige Weise erhaltenen festen Körper verschieden sein.

Löslichkeit des $CS_2$ in Wasser.

F. Sestini (1) hat Versuche über die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Wasser angestellt. 30 cbcm Schwefelkohlenstoff mit 8·690 l Wasser bei einer Temperatur von 20 bis 23⁰ 18 Tage lang fortwährend geschüttelt, verminderten sich in neun Tagen um 11 cbcm, in den folgenden drei Tagen (bei diffusem Licht) um 1·4 cbcm und in den letzten fünf bei abgehaltenem Licht um 0·6 cbcm. Ein Theil des Schwefelkohlenstoffs wird dabei immer zersetzt und zwar ist der Zersetzungscoëfficient (2) im Licht 0·35, im Dunkeln 0·12, also hatten sich in der obigen Quantität Wasser 7·85 cbcm Schwefelkohlenstoff gelöst. Demnach löst Wasser etwa $^1/_{1000}$ seines Gewichtes Schwefelkohlenstoff. Bei der Destillation der Lösung geht im ersten Moment unveränderter Schwefelkohlenstoff über.

Schwefelkohlenstoff gegen Kalkhydrat.

Setzt man eine Mischung von Wasser, Kalkhydrat und Schwefelkohlenstoff einige Stunden dem Sonnenlicht aus, so färbt sie sich gelbroth. Erhitzt man die Mischung einige Zeit bis etwa 50⁰ und filtrirt, so setzt die rothe Lösung

(1) Gazz. chim. ital. 1871, 473. — (2) Wie dieser bestimmt, ist nicht angegeben.

Krystalle von der Formel 3 $(CaH_2O_2)$ + $CaS_3C$ + 7 $H_2O$ ab. Diese bilden sich nach der Gleichung :



$$3 CaH_2O_2 + 3 (CS_2) = 2 CaS_3C + CaCO_3 + 3 H_2O.$$

Barythydrat verhält sich analog dem Kalkhydrat; es bildet gelbe Krystalle in kurzen Prismen; Strontium und Magnesiumhydrat rufen keine Krystalle hervor. In Bezug auf die Anwendung dieser Reactionen auf den Nachweis des Schwefelkohlenstoffs verweisen wir auf den analytischen Theil dieses Berichts.

Löslichkeit des $CS_2$ in Alkohol.

C. Tuchschmidt und O. Follenius (1) haben die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Alkohol bestimmt. Nach Ihnen hängt diese Löslichkeit nur von dem Alkoholgehalt ab, so dafs sich nur mit absolutem Alkohol Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen mischt. Da bei langsamem Zutropfen von Schwefelkohlenstoff zu Alkohol sofort eine milchige Trübung entsteht, wenn man einen Tropfen Schwefelkohlenstoff mehr zusetzt, als der Löslichkeit entspricht, so gründen sie hierauf eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Wassers in Alkohol. Die Resultate ihrer Versuche sind in folgender Tabelle enthalten :

| Gewichtsproc. des Weingeistes | Schwefelkohlenstoff gelöst in 10 cbcm Alkohol |
|---|---|
| 98.5 | 18·20 |
| 98·15 | 13·20 |
| 96·95 | 10·00 |
| 93·54 | 7·00 |
| 91·37 | 5·00 |
| 84·12 | 3·00 |
| 76·02 | 2·00 |
| . | . |
| . | . |
| . | . |
| 48·40 | 0·20 |
| 47·90 | 0· |

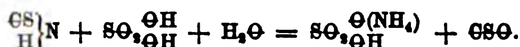
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 583; Bull. soc. chim. [2] 16, 98.

Die Temperatur war hierbei 17° C. (1) und es wurden immer 10 cbcm des Weingeists angewandt. Bedeutet y die Anzahl cbcm Schwefelkohlenstoff, welche in 10 cbcm eines Weingeists von x Gewichtsproc. gelöst sind, so kann man nach folgender (aus obiger Tabelle erhaltener) Gleichung den Gehalt des Weingeist an Gewichtsproc. berechnen :

$$x = \frac{1{\cdot}065 - y\,0{\cdot}58 + \sqrt{(1{\cdot}065 + y\,0{\cdot}58)^2 - 4\,y\,0{\cdot}592}}{2\,y}.$$

Isomere Kohlenoxysulfide.

H. Kolbe (2) hält die Existenz zweier isomeren Kohlenoxysulfide für möglich (3), deren eines eine Verbindung von 1 Atom Schwefel mit Kohlenoxyd [(ϾΘ)S] und deren anderes eine Verbindung der dem Kohlenoxyd entsprechenden Schwefelverbindung ϾS mit 1 Atom Sauerstoff sei [(ϾS)Θ]. Letztere Verbindung werde wahrscheinlich aus der dem Schwefelcyanwasserstoff entsprechenden geschwefelten Cyansäure $\left.\begin{matrix}ϾS\\H\end{matrix}\right\}N$ beim Behandeln mit Schwefelsäure entstehen:



$$\left.\begin{matrix}ϾS\\H\end{matrix}\right\}N + SΘ_2{}^{ΘH}_{ΘH} + H_2Θ = SΘ_2{}^{Θ(NH_4)}_{ΘH} + ϾSΘ.$$

Ferner sei es wahrscheinlich, dafs die durch Einleiten des Kohlenoxysulfids in alkoholische Kalilauge entstehende Verbindung $ϾΘ^{SK}_{ΘϾ_2H_5}$ nur isomer mit derjenigen sei, welche Debus aus dem Xanthogensäureäther durch Behandeln mit Kali erhalten habe $\left(ϾS^{ΘK}_{ΘC_2H_5}\right)$.

(1) Die Bestimmung mufs über 15° ausgeführt werden, weil unterhalb dieser Temperatur die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs sehr mit der Temperatur schwankt. — (2) J. pr. Chem. [2] 4, 381. — (3) Kolbe hat inzwischen durch Salomon directe Versuche in dieser Beziehung anstellen lassen, deren Resultate Seiner Annahme nicht günstig sind (J. pr. Chem. 5, 476).

Einwirkung von Kohlenoxyd auf verschiedene Metalloxyde.

L. Bell (1) hat Untersuchungen über die Einwirkung des Kohlenoxyds auf verschiedene Metalloxyde angestellt. Das Kohlenoxyd war dabei völlig frei von Cyan und die Metalloxyde frei von Eisen. $MnO_2$ und $Mn_3O_4$ wurden durch Kohlenoxyd bei der Temperatur des schmelzenden Zinks zu Manganoxydul reducirt; $MnO_2$ erlitt dieselbe Reduction auch schon durch Erhitzen bis dicht vor der Rothglühhitze. Kohle wurde selbst nicht spurenweis abgeschieden. *Kupferoxyd*, wurde durch Kohlenoxyd bei der Temperatur des schmelzenden Zinks nicht ganz zu metallischem Kupfer reducirt; es enthielt nach siebenstündigem Erhitzen noch 1·9 Proc. Sauerstoff. Durch Erhitzen bis zur schwachen Rothgluth in den Gasen, welche durch Zersetzung der Oxalsäure durch die Wärme entstehen (gleiche Volume $CO$ und $CO_2$), trat dagegen völlige Reduction ein. Reines schwammförmiges Kupfer blieb beim Erhitzen in Kohlenoxyd sowohl wie in den Oxalsäuregasen unverändert. *Zinkoxyd, Zinnsäure, Chromoxyd* wurden ebenfalls durch Kohlenoxyd nicht verändert. Bei *Bleioxyd* trat vollständige Reduction ein, *Nickeloxydul* wurde unter Abscheidung von Kohle zu einer Verbindung reducirt, deren Sauerstoffgehalt der Formel $Ni_3O$ entsprach. In dieser Beziehung verhält sich also das Nickel analog dem Eisen. Nickelsesquioxyd wurde völlig zu metallischem Nickel unter Abscheidung von viel Kohle reducirt. Metallisches *Nickel* schied beim Erhitzen nur wenig Kohle aus dem Kohlenoxyd ab und blieb gröſstentheils unverändert. Metallisches schwammförmiges Nickel 40 Minuten in *Kohlensäure* bis zur schwachen Rothgluth erhitzt, entwickelte 40 cbcm Gas, welche zu 90 Proc. aus Kohlenoxyd bestanden. In den Oxalsäuregasen blieb dagegen auch dieſs Nickel unverändert. $Co_3O_4$ wurde bei der Hitze des Bleibades durch Kohlenoxyd unter Abscheidung von Kohle zu metallischem

(1) Chem. News 23, 258 u. 267.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf verschiedene Metalloxyde.

Kobalt und einem Suboxydul $Co_2O$ reducirt. Schwammförmiges *Kobalt* verhielt sich gegen Kohlenoxyd und Oxalsäuregase ganz wie Nickel. Metallisches schwammförmiges *Platin* und graphitförmiges *Silicium* blieben beim Glühen in Kohlenoxyd unverändert. Nur bei Silicium hatte sich eine Spur Kohle gebildet. *Titansäure* verlor 4·7 Proc. Sauerstoff unter Abscheidung von Kohle.

In Bezug auf die Wirkung des Kohlenoxyds auf Eisen kommt Bell (1) bei der Fortsetzung Seiner früheren Untersuchungen zu dem Resultate, dafs compactes Eisen (welches jedoch immer, wenn auch nur eine sehr geringe Menge Eisenoxyd enthalten mufs) stets nur eine Spaltung des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlensäure hervorbringt, während schwammförmiges Eisen auch Zerlegung des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Sauerstoff (welcher dann $FeO$ bildet) bewirkt.

L. Gruner (2) gelangte bei Seiner Untersuchung über die vereinigten Einflüsse von *Eisenoxyd* und Eisen auf Kohlenoxyd zu ähnlichen Resultaten, wie früher L. Bell. Wenn man Kohlenoxyd über ein auf 3 bis 400° erhitztes Eisenmineral leitet, so wird das Eisenoxyd von der äufseren Oberfläche aus fortschreitend reducirt; sobald jedoch irgend ein Theil der äufseren Rinde zu Metall reducirt ist, bekommt das Mineral Spalten, schwillt auf und bedeckt sich mit pulverförmiger Kohle. Je mehr die Reduction sich ihrer Grenze nähert, um so weniger reichlich wird die Abscheidung von Kohle, und sie wird wahrscheinlich ganz aufhören, sobald alles Eisen vollständig reducirt ist. Eben so scheint ganz reines, kohlensäurefreies Eisen auf oxydfreies Eisen nicht einzuwirken. Die Bildung der Kohle, welche stets eisenhaltig ist, ist das Resultat einer Art von

(1) Chem. News 23, 135, 146 u. 159. — (2) Compt. rend. 73, 28; Zeitschr. Chem. 1871, 347; Chem. Centr. 1871, 524; Dingl. pol. J. 202, 160; Instit. 1871, 12.

Spaltung des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlensäure, gemäfs der doppelten Reaction : Einwirkung von Kohlenoxyd auf verschiedene Metalloxyde.



$$3 FeO + CO = Fe_3O_4 + C ;$$



$$Fe_3O_4 + CO = 3 FeO + CO_2 .$$

*Spatheisenstein* und *Eisenoxydul* werden durch Kohlensäure ohne Abscheidung von Kohle sofort in das magnetische Oxyd verwandelt, während Kohlenoxyd sofort viel eisenhaltige Kohle liefert. Erhitzt man bei den Versuchen, welche eisenhaltige Kohle liefern, auf lebhafte Rothglühhitze, so hört die Abscheidung von Kohle auf, ja die vorher abgeschiedene verbrennt wieder, wenn noch nicht reducirtes Eisenoxyd vorhanden ist. — Bei dem Hochofenprocefs scheidet sich die Kohle auf dem Mineral in dem oberen Theil des Ofens ab und erleichtert die Reduction in dem mittleren Theil. Vielleicht sind durch die Reaction von Kohlenoxyd auf Eisenoxyd gewisse natürliche eisenhaltige Graphite entstanden.

Die bei dem obigen Procefs abgeschiedene Kohle ist nach Berthelot (1) derjenigen, welche sich in Roheisen und Mangan findet, ähnlich.

H. Dorner (2) hat nach der von Pettenkofer angegebenen Methode den Kohlensäuregehalt der Luft in öffentlichen Gebäuden untersucht. Wir entnehmen den vielen Zahlenangaben folgende Bestimmungen. In der *Hamburger Börse*, welche von 12 bis 1 Uhr von etwa 5000 Personen besucht war, enthielt die Luft der Tribüne um Kohlensäuregehalt der Luft in öffentlichen Gebäuden.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $12^h$ $38^m$ | Temp. | 14·5° R. | 0·805 | Proc. | $CO_2$ |
| $1^h$ $40^m$ | „ | 16·0° R. | 1·756 | „ | „ |
| $2^h$ $45^m$ | „ | 16·5° R. | 2·440 | „ | „ |

Ferner war der Kohlensäuregehalt des *Stadttheaters* bei sehr gefülltem Raum in einer Seitenloge des dritten Ranges

(1) Compt. rend. 68, 494; Bull. soc. chim. [2] 12, 237. — (2) Dingl. pol. J. 190, 225.

Kohlensäuregehalt der Luft in öffentlichen Gebäuden.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 6h 15m | Temp. 12·5° R. | 0·865 Proc. $CO_2$ | |
| 7h 47m | „ 15·5° R. | 2·086 „ „ | |
| 8h 38m | „ 17·5° R. | 2·091 „ „ | |
| 9h 23m | „ 18·0° R. | 2·106 „ „ | |
| 10h 8m | „ 18·0° R. | 2·540 „ „ | |

Die Luft einer *Mädchenschule*, 100·84 cbm enthaltend, welche von 37 Personen besucht war, enthielt um

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 9h | Temp., aufsen 8° R., | innen 12° R. | 1·303 Proc. $CO_2$ |
| 10h | „ „ 10° R., | „ 14° R. | 4·963 „ „ |
| 11h | „ „ 9° R., | „ 14·5° R. | 5·051 „ „ |

Alle Fenster waren während der Schule geschlossen. Sehr günstig für die Reinhaltung der Luft erwies sich ein breiter, mit vielen Fenstern versehener Corridor, der bei allen Schulclassen vorbeiführte. Die Luft einer *Knabenschule*, 109 cbm enthaltend, hatte z. B. einen Kohlensäuregehalt um

| | |
|---|---|
| 2h 0m | von 0·999 Proc. |
| 2h 15m | „ 0·957 „ |
| 3h 0m | „ 1·153 „ |

Seit 12 Uhr war kein Fenster geöffnet, von 1 bis 2 Uhr eine Thür und eine kleine Ventilationsklappe, welche nach dem betreffenden Corridor führten.

Darstellung von Kohlensäure.

E. Pfeiffer (1) schlägt vor, das aus Kalksteinen entwickelte Kohlensäuregas dadurch von seinem anhängenden Geruch zu befreien, dafs man es mit Olivenöl wäscht, dessen Oberfläche durch eingelegte Bimssteinstücke möglichst vergröfsert ist.

Silicium. Scheinbare Verflüchtigung des Siliciums.

L. Troost und P. Hautefeuille (2) haben die interessante Beobachtung gemacht, dafs sich beim Ueberleiten von Siliciumchlorür- oder -fluorürdampf über geschmolzenes Silicium Verbindungen bilden, die sich bei niedrigeren Temperaturen unter Abscheidung von Silicium wieder zersetzen, so dafs also scheinbar Silicium verflüch-

(1) Arch. Pharm. [2] **147**, 223. — (2) Compt. rend. **73**, 443; Zeitschr. Chem. 1871, 328; N. Arch. ph. nat. **42**, 96; Bull. soc. chim. [2] **16**, 240.

tigt wird. Man kann so krystallisirtes Silicium erhalten, ohne Anwendung von metallischen Lösungsmitteln. Ersetzt man hierbei das Silicium durch Kohle, so wird ersteres aus seinen Verbindungen isolirt. Dieser letzte Versuch läſst sich sehr schön auf folgende Weise ausführen. Wenn man den elektrischen Flammenbogen durch eine Säule von 50 Elementen zwischen Kohlenspitzen in einer Atmosphäre von Fluorsilicium erzeugt, so wird der Flammenbogen die Basis einer ruſsenden Flamme, deren äuſsere glänzende Umhüllung von fein vertheiltem und glühendem Silicium gebildet wird, welches, sobald es sich so weit abkühlt, daſs es nicht mehr leuchtet, den Ruſs der Flamme bildet und durch die heiſsen Gase fortgerissen sich an die Gefäſswände absetzt. Das Licht, welches die Flamme ausstrahlt, ist violett und sehr intensiv, wenn die Distanz der Kohlenspitzen so groſs wie möglich ist. Bei Anwendung eines Inductionsapparates erzeugt der zwischen den Kohlenspitzen überspringende Funke keine bemerkbare Flamme, aber doch bildet sich nach einiger Zeit ein Absatz von Silicium. Dasselbe ist bei Anwendung von Siliciumspitzen der Fall. — Bei Anwendung des Chlorürs anstatt des Fluorürs beobachtet man analoge Erscheinungen. Die Wegführung des Siliciums erfolgt sogar noch rascher, indem in weniger als einer Stunde 5 g Silicium von der Mitte einer Röhre nach einem nicht mehr erhitzten Theil fortgeführt wurden.

**Scheinbare Verflüchtigung des Siliciums.**

C. Friedel (1) führt einige Thatsachen an, die Er früher in Gemeinschaft mit Ladenburg gefunden, welche die scheinbare Verflüchtigung des Siliciums bestätigen. Sie wollten nämlich eben so wie Acetylen, Siliciumwasserstoff durch directe Vereinigung vermittelst des elektrischen Flammenbogens darstellen. Bei diesem Versuch schmolzen bei zu naher Berührung die Siliciumpole zusammen und

(1) Compt. rend. **73**, 497; Zeitschr. Chem. 1871, 380; Bull. soc. chim. [2] **16**, 244.

bedeckten sich mit einem braunen Pulver von amorphem Silicium. Siliciumwasserstoff bildete sich deshalb nicht, weil, wie Friedel später gefunden, sich dieser durch den elektrischen Funken zersetzt. Die Abscheidung des Siliciums schrieben Friedel und Ladenburg zuerst einer Verflüchtigung des Siliciums zu, aber es konnte der Wasserstoff auch Spuren von Chlor enthalten haben oder möglicher Weise dem Chlor ähnlich wirken.

Siliciumchloride und Fluoride.

Um die bei der Einwirkung von Chlorid und Fluorid auf Silicium entstehenden Verbindungen zu isoliren, wandten Troost und Hautefeuille (1) das kalte und warme Rohr von Sainte-Claire Deville an. Das Silicium befand sich in einer Röhre, deren Temperatur etwas unter dem Erweichungspunkt des Porcellans erhalten wurde. Durch das kalte Rohr flofs ein Strom auf ungefähr 60° erhaltenen Wassers, um die Verdichtung von Siliciumchlorid auf der Oberfläche dieses Rohres möglichst zu verhüten. Die innere Röhre communicirte mit einem abgekühlten Schlangenrohr, welches die aus dem Apparate kommenden Dämpfe sofort condensirte und sie im flüssigen Zustande in die heifse Vorlage zurückführte. Aus diesem Gefäfse trat das Siliciumchlorid nun wieder dampfförmig in den Apparat ein und traf auf das geschmolzene Silicium, so dafs also im Apparat ununterbrochen ein Strom von Siliciumchloriddampf circulirte. Es mufste hierbei die Vorsicht angewandt werden, die Tension des Dampfes immer genau gleich dem atmosphärischen Druck zu erhalten, indem sonst das heifse Porcellanrohr platt gedrückt wurde. Das Eindringen von Luft ist sorgfältig zu vermeiden, da sich sonst schwierig zu entfernende Oxychloride bilden. — Durch fractionirte Destillation des erhaltenen Products wurde so erhalten : 1) *Siliciumsesquichlorid* $Si_4Cl_6$. Farblose, sehr bewegliche

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 298; Compt. rend. 73, 563; Instit. 1871, 49; Bull. soc. chim. [2] 16, 240; Zeitschr. Chem. 1871, 331.

Flüssigkeit, von 1·58 spec. Gew. bei 0°. In einer Kältemischung erstarrt es bei — 14° zu grofsen Krystallblättchen, welche an die der Borsäure erinnern. Siedepunkt 146 bis 148°, Dampfdichte bei 239·4° (im Oelbade) = 9·7. Bei Luftzutritt erhitzt entzündet sich der Dampf dieses Chlorids von selbst. Das Dissociationsbestreben ist bei 350° noch sehr gering, es wächst jedoch sehr rasch und bei 440° sind nach 24 Stunden etwa $^9/_{10}$ zersetzt, bei 800° ist die Zersetzung eine vollständige. Dieser Körper ist also nur unter 350° und über etwa 1000° beständig. Ein Chlorür entsteht durch längeres Erhitzen auf 250°, 350° oder 440° nicht. Das Siliciumsesquichlorid zersetzt bei Gegenwart von Ammoniak das Wasser in der Kälte unter Bildung von Silicium und Wasserstoff. In Berührung mit reinem Wasser von 0° liefert es ein *Sesquioxydhydrat*, welches mit dem früher von Friedel und Ladenburg (1) erhaltenen identisch ist. Von diesem Oxydhydrate geben Troost und Hautefeuille folgende neue Eigenschaften an. Es reducirt in der Kälte Kaliumpermanganat sehr rasch und Chromsäure sehr langsam, wirkt dagegen auf Goldchlorid und auf selenige Säure in wässeriger Lösung nicht ein. Gewaschen und im Vacuum getrocknet hält es nur Spuren von Salzsäure und Schwefelsäure zurück, wenn man das Oxydhydrat mit diesen Säuren im concentrirten Zustande zusammengebracht hat. Salpetersäure dagegen wird so fest gehalten, dafs dieselbe nur durch den Einflufs der Hitze, und auch dann nur bei einer Temperatur abgegeben wird, die nur wenig niedriger ist, als die, bei welcher die Verbindung sich unter Verbrennen in Kieselsäure verwandelt. 2) *Siliciumchlorür*. Die Dampfdichte und der Siedepunkt dieser Verbindung sind sehr schwer zu bestimmen, da sie kleine Mengen von Oxydchlorid energisch zurückhält. Troost und Hautefeuille haben deshalb

Siliciumchloride und Fluoride.

(1) Jahresber. f. 1869, 249.

Siliciumchloride und Fluoride.

auch noch keine Formel für diese Verbindung mitgetheilt. Der Dampf derselben entzündet sich bei der Berührung mit der Luft bei einer unter der dunklen Rothglühhitze liegenden Temperatur. Bei Gegenwart von Ammoniak zersetzt es Wasser unter Entbindung einer weit grölseren Menge Wasserstoff, als das Sesquichlorid. In Berührung mit Wasser von 0° liefert es Oxydhydrat, welches auch Goldchlorid und selenige Säure reducirt. Aufserdem scheint es nur starken Säuren gegenüber die Rolle einer Base zu spielen. 3) *Siliciumfluorür.* Feiner weifser Staub, der das Wasser bei Gegenwart von Ammoniak unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. Die Verbindung ist wahrscheinlich ein Sesquifluorid.

C. Friedel (1) hat auf einem anderen Wege als Troost und Hautefeuille ein Subchlorür des Siliciums dargestellt. Friedel (2) hatte früher in Gemeinschaft mit Ladenburg ein *Hexajodür* $Si_2J_6$ erhalten und aus diesem eine Aethylverbindung $Si_2(C_2H_5)_6$ dargestellt. Wird dieses Hexajodür nun mit Quecksilberchlorid erhitzt, so tritt eine heftige Reaction ein und es destillirt ein Product, welches aufser dem Tetrachlorid ein anderes, viel weniger flüchtiges, in Kalilösung unter Wasserstoffentwicklung lösliches Chlorid enthält, welches durch Destillation sich isoliren läfst. Die Analyse desselben führte zu der Formel $Si_2Cl_6$. Siedepunkt 144 bis 148°. Es ist farblos, raucht an der Luft und krystallisirt bei ungefähr —1°. Wasser zersetzt es rasch unter Bildung eines Productes, welches gröfstentheils in der gebildeten Salzsäure gelöst bleibt, aus dieser Lösung aber durch Ammoniak als flockige Masse unter Entwicklung von Wasserstoff fällt. Dieses Hexachlorid wird sich unzweifelhaft besser als das Hexajodid zur Darstellung eines Siliciumäthers $Si_2(OC_2H_5)_6$ eignen.

(1) Compt. rend. **73**, 497, 1011; Zeitschr. Chem. 1871, 380, 434; Bull. soc. chim. [2] **16**, 244. — (2) Jahresber. f. 1869, 249.

Auch ein *Siliciumhexabromür* hat Friedel dargestellt. Es bildet sich, wenn man zu einer Lösung des Hexajodürs in Schwefelkohlenstoff die äquivalente Menge Brom tropfenweise zusetzt, unter Abscheidung sämmtlichen Jods. Man decantirt die Lösung von den Jodkrystallen, schüttelt sie mit Quecksilber und filtrirt, wobei so viel wie möglich der Zutritt von Feuchtigkeit vermieden werden mufs. Das Hexabromür bleibt bei der Destillation der Lösung als ein festes, in Blättern krystallisirendes Product zurück. Es ist bei 240° unzersetzt destillirbar und unterscheidet sich dadurch von dem Hexajodür, welches sich bei der Destillation in $SiJ_4$ und $SiJ_2$ spaltet. Gegen Kalilauge verhält sich das Bromür analog dem Jodür. Siliciumhexabromür.

Auch die Oxychloride des Siliciums sind von L. Troost und P. Hautefeuille (1) untersucht. Nach einer vorläufigen Mittheilung entstehen dieselben durch die Wirkung des Inductionsfunkens auf ein Gemenge von Chlorid, Oxychlorid ($Si_4O_2Cl_6$ von Friedel (2) und Ladenburg) und Sauerstoff, oder besser durch Ueberleiten eines Gemenges von Sauerstoff und Oxychlorid durch ein mit Porcellanstückchen gefülltes und auf einem Verbrennungsofen erhitztes Glasrohr. Dem Apparate war die Einrichtung gegeben, dafs das Gasgemenge mehrere Male und ohne merklichen Verlust durch das Rohr hindurchstreichen konnte. Durch fractionirte Destillation wurden so folgende Oxychloride erhalten : Siliciumoxychloride.

| Einfache Formel | Formel für 4 Vol. nach der gef. Dampfdichte | Siedepunkt |
|---|---|---|
| $Si_4OCl_7$ | — | — |
| $Si_4O_2Cl_6$ | $Si_4O_2Cl_6$ | 136 bis 139° |
| $Si_4O_3Cl_5$ | $Si_4O_3Cl_5$ | 152 „ 154° |
| $Si_4O_4Cl_4$ | $Si_8O_8Cl_8$ | 198 „ 202° |
| $Si_4O_5Cl_3$ | $Si_{16}O_{20}Cl_{12}$ | gegen 300° |
| $Si_4O_6Cl_2$ | — | über 400° |
| $Si_4O_7Cl$ | — | fast bei 440°. |

(1) J. pr. Chem. [2] **4**, 298; Compt. rend. **73**, 563; Instit. 1871, 49; Bull. soc. chim. [2] **16**, 240; Zeitschr. Chem. 1871, 331. — (2) Jahresber. f. 1868, 209.

Diese Oxychloride sind aufser dem letzten alle Flüssigkeiten.

**Metalle. Allgemeines. Constitution der Metallammoniake.**

C. W. Blomstrand (1) theilt einige theoretische Betrachtungen über die Metallammoniake im Anschlufs an die Untersuchungen von Cleve (2) mit.

**Kalium. Freiwillige Zersetzung des sauren schwefligs. Kali's.**

C. Sainte-Pierre (3) hat Seine früheren Beobachtungen (4) über die freiwillige Zersetzung des sauren schwefligsauren Kali's in Folge der Bemerkungen von Langlois (5) wiederholt und bestätigt gefunden. Die Zersetzung erfordert jedoch lange Zeit (mehrere Jahre); es entstehen Schwefel, Schwefelsäure und Thionsäuren.

**Natrium. Künstliche Bildung von Steinsalz.**

L. A. Buchner (6) theilt einige Beobachtungen mit, welche die von Mohr aufgestellte Theorie über die Bildung von Steinsalz bestätigen. Mohr hatte durch Versuche gezeigt, dafs aus einer Kochsalzlösung immer dann dem Steinsalz ähnliche Würfel auskrystallisiren, wenn die Verdunstung der Lösung sehr langsam ist, so dafs die Flüssigkeit übersättigt wird und nun an den Boden des Gefäfses den Ueberschufs von Salz ausscheidet. Buchner beobachtete, dafs sich sehr schöne Kochsalzwürfel auf dem Boden eines Fasses gebildet hatten, in welchem ein paar Jahre lang Salzmutterlauge aus der Saline von Berchtesgaden stehen geblieben war. Durch den unteren Theil des oben gut geschlossenen Fasses war Flüssigkeit durchgesickert und kam hier zur Verdunstung, was durch das poröse Ziegelpflaster, auf welchem das Fafs stand, begünstigt wurde. An der Oberfläche hatte keine Verdunstung stattfinden können, sondern diese war nur in den unteren Schichten vor sich gegangen. — Auch eine in der Wärme concen-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 40 u. 649. — (2) Vgl. diesen Bericht unter Platinbasen. — (3) Compt. rend. **73**, 749; Zeitschr. Chem. 1871, 469. — (4) Jahresber. f. 1866, 124. — (5) Jahresber. f. 1866, 125. — (6) J. pr. Chem. [2] **3**, 259; Chem. Centr. 1871, 271; N. Rep. Pharm. **20**, 151; Dingl. pol. J. **201**, 247.

trirte Mischung von Eisenchlorid und Kochsalz lieferte, nachdem sie von den zuerst ausgeschiedenen kleinen Kochsalzkrystallen abgegossen war, ganz schöne kleine Steinsalzwürfel, welche nach dem Abpressen vollkommen klar und farblos waren. Hier entzog nach Buchner das Eisenchlorid der Kochsalzlösung das Wasser, wodurch sich diese allmälig concentrirte. Auch *Chlorkalium* läfst sich bei sehr langsamer Verdunstung in ganz durchsichtigen Würfeln erhalten. So waren aus einer Flüssigkeit, die auf gewöhnliche Weise vermittelst einer Eisenoxydoxydullösung auf Blausäure geprüft war, beim Stehen in einem mit Papier bedeckten Becherglase mitten im Berlinerblau schöne durchsichtige Würfel auskrystallisirt. Glasartige durchsichtige, obwohl nicht völlig regelmäfsige Krystalle von *Chlorammonium* fand Buchner in einem Glase vor, in welchem viele Jahre lang eine Auflösung von Kupferchlorid und Salmiak (der sog. Köchlin'sche Liq. Cupriammoniato-muriatici) aufbewahrt war. (Künstliche Bildung von Steinsalz.)

Natriumdicarbonat.

E. R. Squibl (1) bespricht die Zusammensetzung der verschiedenen in Amerika im Handel vorkommenden Sorten von Natriumdicarbonat. Er führt an, dafs in den vereinigten Staaten die jährliche durchschnittliche Einfuhr 21000000 Pfund beträgt, so dafs auf jeden Einwohner also jährlich mehr wie ein halbes Pfund dieses Salzes kommt.

Isomorphismus von $NO_3Na$ und $CO_3Ca$.

Den *Isomorphismus* von Natronsalpeter und kohlensaurem Kalk kann man, nach Lothar Meyer (2), dadurch nachweisen, dafs man in eine in mäfsiger Wärme gesättigte Auflösung von Natronsalpeter ein rhomboëdrisches Spaltungsstück von Kalkspath hängt, dessen Oberfläche durch Anätzen mit verdünnter Salpetersäure gereinigt ist. Der Kalkspathkrystall wächst dann eben so, wie

(1) Am. Pharm. Ass. Proc. 1871, 524. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 53; Bull. soc. chim. [2] 15, 48.

etwa ein Chromalaunkrystall in einer Auflösung von gewöhnlichem Alaun wächst.

G. Rose (1) bemerkt hierzu, dafs dieser Versuch schon vor längerer Zeit von Sénarmont (2) angestellt und von Mitscherlich (3) wiederholt sei. Letzterer wandte statt eines Kalkspathes einen Dolomit von Traversella an, da dieser in den Krystallwinkeln noch mehr mit Natronsalpeter übereinstimmt. Eben so wie Kalkspath mit Natronsalpeter ist auch Arragonit mit Kalisalpeter isomorph und salpeters. Kali kann auch in den Formen des Kalkspaths krystallisiren.

Alkalisilicate. W. Heintz (4) bestreitet die Angabe Flückiger's (5), dafs der durch sehr lösliche Salze von Kali, Natron, Lithion und Ammonium in Wasserglaslösung erzeugte Niederschlag Kieselsäure sei. Heintz hat dieselben untersuchen lassen, und sie als Alkalisilicate erkannt. Natronwasserglas giebt mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit einen Niederschlag, der Natron und Kieselsäure in dem Verhältnifs $Na_2O$ : 4 $SiO_2$ enthält. Der durch concentrirte Lösung von Natronsalpeter erzeugte Niederschlag hatte die Zusammensetzung $Na_2SiO_3 + 8 H_2O$. Das Wasserglas verhält sich also gegen neutrale Salze von Kali und Natron ganz analog den Seifen. Während aber diese auch durch caustisches Kali gefällt werden, tritt bei jenen nur die Erscheinung mit Hülfe von conc. Ammoniakflüssigkeit ein. Dieser Umstand läfst sich vortrefflich zur Darstellung von Wasserglas in chemisch reinem Zustande benutzen.

Calcium. Kohlens. Kalk. C. Rammelsberg (6) fand, dafs kleine Krystalle, welche sich an Conferven in einem Teich angesetzt hatten, aus einem Hydrat des kohlensauren Kalks mit 5 Mol.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 104. — (2) Jahresber. f. 1854 in der S. 164 citirten Abhandlung. — (3) Pogg. Ann. **40**, 455. — (4) Arch. Pharm. [2] **146**, 1; Zeitschr. Chem. 1871, 256 u. 455; N. Rep. Pharm. **20**, 220; Dingl. pol. J. **200**, 296. — (5) Jahresber. f. 1870, 305. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 569.

Wasser bestanden. Dieses Hydrat wurde zuerst von Pelouze aus einer Auflösung von Kalk in Zucker erhalten und von Fürst Salm-Horstmar in einer Brunnenröhre beobachtet. Es hat die Eigenschaft, das Wasser über 15⁰ selbst unter Wasser zu verlieren.

Löslichkeit von Calciumphosphat in kohlensäurehaltigem Wasser.

C. P. Williams (1) hat einige in der Agricultur gebräuchliche Calciumphosphate auf ihre Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser untersucht. Das gepulverte Material wurde in einer sehr grofsen Menge Wasser vertheilt, Kohlensäure fünf bis sechs Stunden lang bei einer Temperatur von 60 bis 70⁰ F. eingeleitet und im Filtrat nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure die Phosphorsäure auf gewöhnliche Weise bestimmt. Er erhielt folgende Resultate :

| | $PO_5$, 3 CaO in Proc. | 1 Th. $PO_5$, 3 CaO erfordert kohlensäurehaltiges Wasser |
|---|---|---|
| Apatit von Canada . . . . . | 89·27 | 222222 |
| Derselbe, sehr fein gepulvert | „ | 140840 |
| Knochenmehl . . . . . . . . | 56·78 | 5678 |
| Gebrannte Knochen . . . . . | 92·88 | 8029 |
| Verfälschtes Knochenmehl des Handels . . . . . . . . | 35·06 | 4122 (2) |
| Süd-Carolina Phosphat . . . . | 57·89 | 6983 |
| Dasselbe, fein gepulvert . . . | „ | 6544 |
| Guano-Phosphat von Orehilla . | 49·67 | 8009. |

R. Warington (3) hat zur Ergänzung Seiner früheren Versuche (4) über die Löslichkeit des reinen dreibasisch-phosphors Kalks Versuche über die Löslichkeit der Knochenasche bei wiederholtem Behandeln mit kohlensäurehaltigem Wasser angestellt. Es diente dazu eine käufliche (33·68 Proc. Phosphorsäure enthaltende) und eine reine (39·55 Proc. Phosphorsäure enthaltende) Knochenasche.

(1) Chem. News **24**, 306. — (2) Dieses Knochenmehl enthielt wahrscheinlich CaO, 2 HO, $PO_5$. — (3) Chem. Soc. J. [2] **9**, 80. — (4) Jahresber. f. 1866, 167.

Löslichkeit von Calciumphosphat in kohlensäurehaltigem Wasser.

Dieselbe wurde mit Wasser übergossen und in dieses wiederholt 16 bis 24 Stunden lang in 3 oder mehr Tagen Kohlensäure eingeleitet unter Umrühren der Asche. Dann wurde das Wasser abgegossen und analysirt. Der jeweilige Rückstand wurde in gleicher Weise behandelt zur Bereitung der nächstfolgenden Lösung. Es wurden die nachstehenden Resultate erhalten :

*1. Versuche mit der käuflichen Knochenasche :*

In 10000 Th. jeder Lösung waren enthalten :

| Nr. der Lösung | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_2O_5$ | 2·353 | 1·473 | 1·159 | 1·073 | 1·000 | 0·970 | 1·288 | 1·173 |
| CaO | 1·918 | 2·226 | 1·747 | 1·547 | 1·419 | 1·279 | 1·789 | 1·572 |
| MgO | 1·595 | 0·572 | 0·221 | 0·118 | 0·070 | 0·079 | 0·191 | 0·073 |

| Nr. der Lösung | IX | X | XI | XII | XIII | XIV | XV |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_2O_5$ | 1·110 | 1·026 | 0·909 | nicht | 0·779 | 0·831 | 0·758 |
| CaO | 1·433 | 1·329 | 1·163 | ana- | 1·009 | .... | 0·951 |
| MgO | 0·066 | 0·070 | 0·053 | lysirt | 0·040 | .... | .... |

*2. Versuche mit reiner Knochenasche :*

In 10000 Th. jeder Lösung waren enthalten :

| Nr. der Lösung | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_2O_5$ | 1·010 | 0·634 | 0·538 | 0·581 | 0·669 | 0·662 | 0·674 | 0·696 |
| CaO | 1·376 | 1·188 | 0·943 | 0·919 | 0·956 | 0·892 | 0·874 | ... |
| MgO | 2·382 | 0·526 | 0·125 | 0·063 | 0·056 | 0·045 | 0·031 | ... |

Einwirkung von schwefliger Säure auf Calciumphosphat.

Die Einwirkung der stärkeren Säuren auf Calciumphosphat findet bekanntlich meistens der Art statt, daſs erstere letzterem Kalk theilweise oder vollständig entziehen, so daſs neben einem löslichen Phosphat oder Phosphorsäure die Verbindung des Kalks mit der neuen Säure gebildet wird. *Schweflige Säure* zeigt nach W. Gerland (1) ein anderes Verhalten zu dem Phosphat; sie tritt mit diesen zusammen und bildet eine in Wasser lösliche Verbindung. Künstlich dargestelltes nicht geglühtes *Tricalcium-*

(1) J. pr. Chem. [2] **4**, 97; Chem. News **23**, 136; Bull. soc. chim. [2] **16**, 235.

*phosphat* sowohl als *Knochenasche* werden leicht gelöst, wenn man diese Verbindungen in Wasser suspendirt und schweflige Säure einleitet. Die Menge des gelösten Phosphats ist von der Concentration des wässerigen schwefligen Säure abhängig, sie vermehrt sich mit der Verdünnung. Bei concentrirten Lösungen kommen auf 1 Mol. $Ca_3P_2\Theta_8$ 6 Mol. $S\Theta_2$, für verdünntere 5 $S\Theta_2$ oder 4 $S\Theta_2$. Nach einer Bestimmung enthielten im Sättigungszustande: Einwirkung von schwefliger Säure auf Calciumphosphat.

| | | |
|---|---|---|
| 100 cbm der Lösung | Schwefeldioxyd | 8·996 g |
| | Calciumoxyd | 0·2582 g |
| entsprechend | Calciumsulfit | 0·5582 g. |

Calciumsulfit kann deshalb, seiner auch in freier schwefligen Säure sehr schweren Löslichkeit wegen, nur in geringer Menge in den Lösungen enthalten sein, so dafs also das Calciumphosphat ohne Zersetzung mit der schwefligen Säure in Verbindung getreten sein mufs. Diese Lösung hat aber nur geringe Beständigkeit, so dafs für die concentrirteren schon eine Erwärmung bis über 18° hinreicht, um die Zersetzung einzuleiten, in Folge dessen sich Monocalciumphosphat und unlösliches Calciumsulfit bildet. Durch Kochen werden auch die verdünnteren Lösungen sogleich zersetzt, indem sich ein gelblicher Niederschlag von Calciumsulfit und Dicalciumwasserstoffphosphat ausscheidet. Leitet man einen continuirlichen indifferenten Gasstrom, z. B. Wasserstoff, durch die Lösungen, so bildet sich ebenfalls ein Niederschlag, aus Sulfit und neutralem Phosphat bestehend. Alkohol erzeugt sofort einen weifsen, voluminösen krystallinischen Niederschlag von Dicalciumphosphat, vermischt mit wenig Sulfit. Im luftverdünnten Raum bilden obige Lösungen prachtvolle, klare, ziemlich grofse Krystalle, welche zufolge vieler Analysen aus einer Mischung in veränderlichen Verhältnissen von Dicalciumphosphat, Calciumsulfit und (aus letzterem gebildetem) Calciumsulfat mit Krystallwasser bestanden. Die Frage, wie diese Substanzen zusammen krystallisiren können, bleibt offen. —

Einwirkung von schwefliger Säure auf Calciumphosphat.

Beim raschen anhaltenden Kochen obiger Lösungen bildet sich ein weifser krystallinischer Niederschlag, dem die Formel $Ca_3P_2O_8, SO_2 + 2 H_2O$ zukommt. Diese Verbindung, das Tricalciumphosphatsulfit, ist schon im vorigen Jahresbericht S. 312 ff. beschrieben. — *Dicalciumphosphat* löst sich ebenfalls reichlich in schwefliger Säure, kann aber aus der Lösung wieder von der ursprünglichen Zusammensetzung erhalten werden. Die schweflige Säure ist in allen diesen Lösungen fester gebunden, wie in der wässerigen Lösung, und zwar in den Lösungen des basischen Phosphats in viel höherem Grade, als in den der neutralen.

Basisches und neutrales *Magnesiumphosphat* werden reichlich von wässeriger schwefliger Säure gelöst, und zwar ohne Zersetzung, eben so basisches und neutrales *Manganphosphat*. Die Lösung letzterer Verbindung gab in der Leere Krystalle von neutralem Phosphat, beim Kochen Krystalle von basischem Phosphat. *Kupferphosphat* und *Uraniumphosphat* werden von schwefliger Säure nur in geringer Menge gelöst. *Trinatriumphosphatkrystalle* nehmen unter Zerfliefsen schweflige Säure in solcher Menge auf, dafs sie hinreichend ist, sämmtliches Natrium als Natriumwasserstoffsulfit abzuscheiden. Alkohol scheidet aber aus der Lösung saures Natriumphosphat ab. Die concentrirte Lösung, wie oben erhalten, theilt sich beim Stehen in zwei scharf getrennte Schichten, die sich durch Schütteln wieder zu einer homogenen Flüssigkeit vereinigen. Durch Kochen wird weniger als $^5/_6$ der aufgenommenen schwefligen Säure abgeschieden. Auf Wismuth-, Stanno-, Stannid- und Metastannidphosphat hat schweflige Säure keine Wirkung. Auf Blei-, Silber- und Baryumphosphat wirkt wässerige schweflige Säure wie andere starke Säuren; es entstehen Sulfite und freie Phosphorsäure. Calciumarsenit, Calciumarsenat und Kupfervanadat verhalten sich dem Calciumphosphat ähnlich. Calciumoxalat wird von schwefliger Säure nur spurenweis gelöst und erleidet keine Zersetzung.

Phosphors. Kalk.

K. Birnbaum (1) hat in Gemeinschaft mit A. Packard Untersuchungen über das Zurückgehen der Phosphorsäure in Superphosphaten angestellt. Um zu entscheiden, ob hierbei die Löslichkeitsabnahme der Phosphorsäure nicht nur eine scheinbare und auf Fehler bei der Analyse zurückführbare sei, studirten sie zuerst die Eigenschaften des Monocalciumphosphats. Dasselbe wurde durch Auflösen von frisch gefälltem Dicalciumphosphat in gewöhnlicher Phosphorsäure und wiederholtes Umkrystallisiren dargestellt, wobei jede Temperaturerhöhung vermieden wurde. Dieses Salz zeigte so stark hygroskopische Eigenschaften, daſs es nur in Folge der Wasseranziehung aus feuchter Luft in 16 Tagen sein Gewicht etwa verdoppelte und in vier Wochen mehr als verdreifachte. Es erscheint deshalb geboten, bei den Analysen von Superphosphat auſser dem Phosphorsäuregehalt auch den Wassergehalt anzugeben. Bei 100° getrocknet verliert das über Schwefelsäure getrocknete Salz nur das eine Molekül Krystallwasser. Das zurückbleibende Salz $CaH_4P_2O_8$ ist in Wasser langsam aber vollkommen löslich. Bei 150° getrocknet war nur ein sehr geringer Theil des Salzes, welches jetzt wahrscheinlich etwas Pyrophosphat enthielt, unlöslich, während 52 Proc. von den vorhandenen 56 Proc. in Lösung gingen. Auf 200° erhitzt verlor das Salz 17·2 Proc. Wasser und war dann nur noch zum Theil in Wasser löslich. In dieser wässerigen Lösung fanden sich nur 29·6 Proc. Phosphorsäure und zwar war Metaphosphorsäure darin enthalten, während der unlösliche Theil aus Pyrophosphat bestand. Diese Umwandlung des *Monocalciumphosphats* läſst sich durch die Gleichung



$$2\,(CaH_4P_2O_8 + H_2O) = Ca_2P_2O_7 + H_2P_2O_6 + 5\,H_2O.$$

ausdrücken, welche 17·6 Proc. Gewichtsverlust verlangt.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 187.

Phosphors. Kalk.

Beim Glühen dieses Salzes, wobei reines Metaphosphat entsteht, geht immer Phosphorsäure verloren, erst nach Zusatz von reinem Kalk wird der richtige Gewichtsverlust beobachtet. Beim Trocknen von Superphosphat darf daher nur wenig über 100° erhitzt werden, wenn alles Monocalciumphosphat löslich bleiben soll. — Bei der Phosphorsäuretitrirung mit Uranlösung darf die wässerige Lösung der Superphosphate niemals zum Sieden erhitzt werden, ehe freie Essigsäure zugesetzt ist, indem sonst, wenn die Lösung einigermafsen concentrirt, ein krystallinischer Niederschlag entsteht. Dieser hat nach Vorbringer (1) die Zusammensetzung $3\,CaHP\Theta_4 + {}^1/_2\,H_2\Theta$, während Birnbaum und Packard denselben nach der Formel $CaHP\Theta_4$ zusammengesetzt fanden. In der Siedehitze zerfällt demnach das Monocalciumphosphat nach der Gleichung $CaH_4P_2\Theta_8 = CaHP\Theta_4 + H_3P\Theta_4$, jedoch ohne dafs alles Calcium gefällt wird. Durch Zusatz von Natriumacetat zu Monocalciumphosphatlösung entsteht ein zuerst flockiger, in kurzer Zeit krystallinisch werdender Niederschlag von der Zusammensetzung $CaHP\Theta_4 + 2\,H_2\Theta$. Diese Ausscheidung von Dicalciumphosphat kann durch Zusatz von freier Essigsäure vermieden werden. Wenn aber auch in der Kälte die Fällung schon durch ein Mol. $C_2H_4\Theta_2$ auf 1 Mol. $P_2\Theta_5$ verhindert wird, so sind doch zur Verhütung der Abscheidung in der Siedehitze 9 Mol. $C_2H_4\Theta_2$ auf 1 Mol. $P_2\Theta_5$ nothwendig. Die Reaction verläuft nach der Gleichung :



$$CaH_4P_2\Theta_8 + NaC_2H_3\Theta_2 = CaHP\Theta_4 + C_2H_4\Theta_2 + NaH_2P\Theta_4.$$

Die hierbei frei werdende Essigsäure vermag bei gewöhnlicher Temperatur nur etwa den dritten Theil des Calciumphosphats zu lösen, und zwar um so mehr, je verdünnter die Lösung ist. Wie das Natriumacetat wirken

(1) Jahresber. f. 1870, 962.

Phosphors. Kalk.

auch die übrigen Alkaliacetate. Wenn bei obigen Versuchen statt der Lösung eines reinen Monocalciumphosphats eine Flüssigkeit, welche durch Lösen von gebrannten Knochen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und Wiederauflösen des entstandenen Niederschlages in einer zur Lösung nicht ganz ausreichenden Menge Salzsäure erhalten war, angewandt wurde, waren die Resultate dieselben wie die obigen. — In den Superphosphaten sind immer neben Monocalciumphosphat zwei Mol. Gyps enthalten. Birnbaum und Packard haben daher untersucht, ob Gyps oder einige der gewöhnlichen Düngmittel ($NH_4Cl$, $K_2SO_4$, $MgSO_4$) vielleicht die Zersetzung des sauren Salzes in $PO_4H_3$ und $PO_4HCa$ verhindere. Es stellte sich heraus, dafs Gyps dieser Zersetzung entgegen wirkt und dafs sie durch neutrale Alkalisalze vollständig gehindert wird. So reichten vier Mol. $NH_4Cl$ aus, um die ganze Phosphorsäure des Monocalciumphosphats auch beim Kochen gelöst zu erhalten. Von schwefelsaurem Kali war dazu nur $^1/_2$ Mol. nöthig. Ein Gehalt des letzteren Salzes an Magnesiumsulfat wirkt hierbei schädlich. — Ein Versuch, durch Diffusion das Monocalciumphosphat in Phosphorsäure und Dicalciumphosphat zu spalten, führte zu negativem Resultate.

Magnesium. Magnesiumoxychloride.

Sorel (1) hat früher gezeigt, dafs sehr stark erhitzte Magnesia usta mit einer concentrirten Chlormagnesiumlösung vermischt nach einigen Stunden trocken und hart wird, und zwar, wie Er meint, durch Bildung eines basischen Magnesiumoxychlorids. C. Bender (2) hat die Natur des letzteren zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung gemacht. Die Analyse einer auf die angegebene Weise bereiteten, während sechs Monaten an der Luft erhärteten Probe, führte zu Zahlen, die es wahrscheinlich machten, dafs die Probe aus einem Gemisch von kohlensaurer Magnesia ($MgOCO_2$) und einer Verbindung $MgCl_2 + 5\,MgO + 17\,H_2O$, bestand. Durch Trocknen

(1) Jahresber. f. 1867, 915. — (2) Ann. Chem. Pharm. 159, 341.

Magnesiumoxychloride. über Schwefelsäure entstand aus letzterer $MgCl_2 + 5 MgO + 14 H_2O$(I), durch Trocknen bei 100° $MgCl_2 + 5 MgO + 8 H_2O$, bei 150 bis 180° $MgCl_2 + 5 MgO + 6 H_2O$. Diese Thatsachen stützten weiter die Ansicht, dafs hier wirklich eine engere Verbindung zwischen Chlormagnesium und Magnesia vorlag, da das Hydrat der Magnesia sich schon bei 106° zersetzt. Wurde die betreffende Probe mit Wasser behandelt, so ging ein Theil des Chlormagnesiums in Lösung, indem nun (neben kohlensaurer Magnesia) die Verbindung $MgCl_2 + 9 MgO + 24 H_2O$ (II) entstand, aus welcher beim Erhitzen auf 100° und 150 bis 180° die Verbindungen $MgCl_2 + 9 MgO + 15 H_2O$ und $MgCl_2 + 9 MgO + 10 H_2O$ erhalten wurden. Durch längeres Behandeln der Verbindung II mit kochendem Wasser konnte alles Chlormagnesium entfernt werden; die zurückbleibende Substanz enthielt nun den Körper $2 MgO + 3 H_2O$(III), woraus durch Trocknen bei 150 bis 180° sich eine Verbindung $4 MgO + 5 H_2O$ erhalten liefs. Die Verbindungen I, II und III sind, wenn zu Anfang ein Pulverisiren unterlassen wurde, starre feste Körper von der Härte und Widerstandsfähigkeit eines guten Sandsteines, von prachtvoll weifsem Ansehen und politurfähig. Weder Wasser von gewöhnlicher noch von höherer Temperatur vermag die Cohäsionsfähigkeit aufzuheben. Verbindung III entspricht in diesem Zustande dem Mineral Brucit ($Mg(OH)_2$); dafs dieselbe nicht krystallisirt erscheint, schreibt Bender der verhältnifsmäfsig raschen Bildungsweise derselben zu. — In Bezug auf die nähere Constitution der beschriebenen Körper giebt Bender folgende Zusammenstellung :

| | |
|---|---|
| I (verdoppelt) | $2(MgCl_2 + MgO) + 16 H_2O + 4(2 MgO + 3 H_2O)$ |
| II | $(MgCl_2 + MgO) + 12 H_2O + 4(2 MgO + 3 H_2O)$ |
| III | $4(2 MgO + 3 H_2O)$. |

Analog sind die bei 100 und 150 bis 180° getrockneten Verbindungen constituirt. Diese Formeln sollen jedoch nicht die Phasen der successiven Zersetzung mit kaltem und warmem Wasser geradezu ausdrücken, denn nach

ihnen müfste jedesmal die Verbindung $MgCl_2 + MgO$ (1) in Lösung gehen, was nicht der Fall ist.

Aluminium. Darstellung einiger Thonerdesalze.

E. Thorey (2) beschreibt die Darstellung einiger Thonerdesalze. *Aluminiumchloridhydrat* kann nicht durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde mit Chlorcalcium erhalten werden, indem sich so viel eines Doppelsalzes von schwefelsaurer Thonerde und Chlorcalcium bildet. Man mufs deshalb Chlorbaryum als Fällungsmittel anwenden oder Thonerde in Salzsäure auflösen. Die Krystalle sind rhombisch, aufserordentlich hygroskopisch, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Aus der an der Luft zerflossenen Masse setzen sich nach einigen Wochen sehr schön ausgebildete helle rhombische Tafeln ab. Die Verbindung hat antiseptische, aber zugleich sehr caustische Wirkung. — Thorey hat aufserdem noch die schwefelsaure, salpetersaure, arsenigsaure, essigsaure und citronensaure Thonerde dargestellt. *Salpetersaure Thonerde*, durch Auflösen von frisch gefällter Thonerde in verdünnter Salpetersäure dargestellt, krystallisirt in rhombischen Pyramiden mit horizontalen Prismen; das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, stark hygroskopisch und reagirt stark sauer. *Arsenigsaure Thonerde* wurde durch Fällen einer Lösung von neutraler schwefelsaurer Thonerde durch eine solche von arsenigsaurem Baryt erhalten. Das Filtrat bei sehr mäfsiger Wärme eingedickt und dann über Schwefelsäure weiter concentrirt hinterliefs gut ausgebildete Rhombenoctaëder. Wurde die Salzlösung dagegen bei etwa 70° bis auf 1/8 ihres Volums auf dem Dampfkessel eingedampft, so schied sich arsenige Säure in verhältnifsmäfsig grofsen Quadratoctaëdern aus und in Lösung war basisch arsenigsaure Thonerde. Beim Lösen von Thonerde in *Essigsäure* und Abdampfen entstand zuerst eine gelatinöse Masse, welche

(1) Diese Verbindung hat wahrscheinlich die rationelle Formel Cl-Mg-O-Mg-Cl. *A. M.* — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 10, 321.

sich beim weiteren Verdampfen in fast farblose, an die Wand der Schaale adhärirende glänzende Blättchen verwandelte. Die Verbindung ist nicht hygroskopisch. *Citronensaure* Thonerde in derselben Weise dargestellt, bildet der schwefelsauren Thonerde ähnliche rhombische Tafeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich, aber nicht hygroskopisch sind. Das Salz reagirt stark sauer.

Krystallisation von Alaun in Rhombendodekaëdern.

A. Stiassny (1) hat aus einer ganz schwachen Alaunlösung, welcher etwas Pottasche beigemengt war, nach sechswöchentlichem Stehen in einem geschlossenen Gefäfse den Alaun in vollständig ausgebildeten Rhombendodekaëdern erhalten. Da der cubische Alaun sich aus dem gewöhnlichen durch Zusatz von caustischem oder kohlensaurem Kali bildet, so glaubt Stiassny, dafs diese Krystallform dadurch entstanden sei, dafs sich auf die zuerst gebildeten Hexaëder Octaëder des gewöhnlichen Alauns angesetzt hätten, wodurch diese Octaëder zu einer diametralen Stellung zu den Octaëdern in der normalen Lage gelangten. Der Alaun ist also auch des Pseudomorphismus fähig. — Auch aus Eisen und Chromalaun wurden so, wenn auch nicht so vollständig ausgebildete, doch deutlich rhomboëdrische Krystalle erhalten.

Beryllium. Beryllerde.

Hofmeister (2) fällt zur Trennung der Beryllerde von Thonerde und Eisenoxyd die Lösung derselben in kohlensaurem Ammoniak mit caustischem Ammoniak und löst dann wieder in kohlensaurem Ammoniak. F. Toczynski (3) hält es für zweckmäfsiger, die Lösung in kohlensaurem Ammoniak nur mit wenig Ammoniak zu versetzen und längere Zeit mit dem geringen Niederschlag zu digeriren, wodurch alle Verunreinigungen in diesen übergehen. Dafs aus einer Lösung von Beryllerde in kohlensaurem Ammoniak sich die Beryllerde nach einiger

(1) Dingl. pol. J. **202**, 191. — (2) Jahresber. f. 1859, 675. — (3) Inaugural-Dissert. Dorpat 1871 durch Zeitschr. Chem. 1871, 275; Bull. soc. chim. [2] **16**, 254.

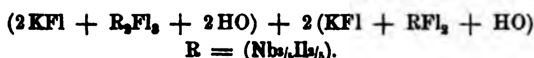
Zeit ausscheidet, wie diefs Klatzo (1) angegeben, kann Toczynski nicht bestätigen, dagegen fand Er, dafs Thonerde und Eisenoxyd sich in viel Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak lösen, sich aber mit der Zeit wieder abscheiden. Ammoniaksalze werden durch Beryllerde beim Kochen zersetzt; beim Salmiak ist die Zersetzung jedoch nicht vollständig, indem hier eine Doppelverbindung zu entstehen scheint. Geglühte Beryllerde hat diese Eigenschaft verloren. Diefs Verhalten läfst sich zur Trennung von Magnesia anwenden, da diese auch nach dem Glühen sich in Salmiak löst. Aus durch Essigsäure angesäuerter Lösung wird die Beryllerde durch Kochen gefällt, nicht aus neutraler. Bei Gegenwart von Weinsäure wird Beryllerde nicht durch Ammoniak gefällt, weniger Einflufs haben Rohrzucker, Traubenzucker und Glycerin. Saure Platinchloridlösung löst mehr Beryllerde, als dem Gehalt an Salzsäure entspricht, auf Zusatz von Wasser oder beim Eindampfen scheidet sich ein gelber voluminöser Körper ab und Alkohol fällt noch mehr desselben, während aus dem Filtrat Krystalle sich gewinnen lassen, die vielleicht Thomson's Salz sind. In Bezug auf die Cyanverbindungen und weinsauren Salze der Beryllerde verweisen wir auf die organische Chemie. Beryllerde.

R. Hermann (2) hat Seine Untersuchungen (3) über die Verbindungen von Ilmenium und Niobium fortgesetzt und in zwei ausführlichen Abhandlungen mitgetheilt. Das dazu nöthige Mineral war ein Gemenge von Columbit und Ferroilmenit, welches von H. Schuchardt in Görlitz (unter dem Namen Tantalit von Haddam) geliefert war. Das pulverförmige Mineral hatte eine bräunlich-schwarze Farbe und ein spec. Gewicht von 5·20. Um daraus die Säuren von Niobium und Ilmenium abzuscheiden, wurde Niobium und Ilmenium. Trennung derselben von einander.

(1) Jahresber. f. 1869, 256. — (2) J. pr. Chem. [2] 3, 373 u. 4, 178; Bull. soc. chim. [2] 16, 256. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 404; f. 1855, 371; 1856, 371; f. 1866, 206 u. 207; f. 1867, 209.

Trennung von Ilmenium und Niobium.

es mit seiner sechsfachen Menge saurem schwefelsaurem Kali in glühenden Flufs gebracht, die erkaltete Schmelze mit heifsem Wasser behandelt, die Metallsäuren gut ausgewaschen, hierauf zuerst mit Schwefelammonium und zuletzt mit schwacher Salzsäure digerirt und bei der Temperatur des Zimmers getrocknet. Die lufttrockenen Metallsäuren wurden in Flufssäure gelöst, die filtrirte Lösung mit so viel Wasser verdünnt, dafs auf einen Theil Kalium-Metallfluorid 40 Theile Wasser kamen und mit der erforderlichen Menge Fluorkalium versetzt. Es schied sich zuerst Kalium-Tantalfluorid in kleinen prismatischen-Krystallen ab, dann blätteriges Kalium-Niobfluorid und zuletzt ein Kalium-Metallfluorid in hexagonalen Prismen. Diese Fluoride wurden einer fractionirten Krystallisation unterworfen und durch Darstellung von Natronsalzen zerlegt. Es stellte sich so heraus, dafs das blätterige Kalium-Metallfluorid ein Kalium-Niob-Ilmenfluorid war von der Zusammensetzung



$$(2\,KFl + R_2Fl_3 + 2\,HO) + 2\,(KFl + RFl_2 + HO)$$
$$R = (Nb_{3/5}Il_{2/5}).$$

Die Formel für das hexagonale Kalium-Metallfluorid war :



$$(2\,KFl + R_2Fl_3) + (2\,KFl + 3\,RFl_2) + 2\,HO$$
$$R = Nb_{1/2}Il_{1/2}.$$

Beim Lösen dieses Fluorids in reinem Wasser wurde es zerlegt. Es bildet sich ein blätteriges Fluorid, während das überschüssige Metallfluorid in Lösung bleibt. Beim Erhitzen entwickelt es Flufssäure und es bleibt ein Salz, das beim Lösen in Wasser eine durch ausgeschiedene basische Metallfluoride trübe Flüssigkeit giebt.

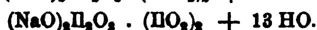
Um die Säuren von Niobium und Ilmenium aus diesen Kalium-Fluoriden getrennt zu erhalten, verfährt Hermann folgendermafsen : Die Fluor-Doppelsalze werden zuerst aus stark saurer Lösung einer fractionirten Krystallisation unterworfen und dabei die zuerst erhaltenen, vorzugsweise aus Kalium-Niobfluoriden bestehenden, und die zuletzt erhaltenen, vorzugsweise aus Kalium-Ilmenfluoriden bestehenden

Krystalle besonders gesammelt. Diese Salze werden dann in ihrer zehnfachen Menge heifsen Wassers gelöst und die Lösung bis — 10° abgekühlt. Dabei scheidet sich ungefähr die Hälfte der gelösten Fluoride ab. Dieselben werden bei Anwendung der Fluoride, die vorzugsweise Kalium-Ilmenfluoride enthielten, aus Kalium-Ilmenfluoriden bestehen, während die noch beigemengt gewesenen Kalium-Niobfluoride vollständig in Lösung bleiben. Auf gleiche Weise werden auch die Fluoride behandelt, die vorzugsweise Niobium enthalten. Dabei scheiden sich die noch beigemengten Kalium-Ilmenfluoride in Krystallen ab, während die Kalium-Niobfluoride gelöst bleiben. Um nun die Reinheit dieser Fluoride zu erkennen, verwandelt man sie am besten in die Natronsalze, indem man sie in heifsem Wasser löst und zu der Lösung das gleiche Gewicht der Fluoride Natronhydrat und so viel kochendes Wasser setzt, als nöthig ist, um eine klare Lösung zu bilden. Beim Erkalten dieser Lösungen setzen sich dann die Natronsalze in deutlichen Krystallen ab. *Die Natronsalze* der Säuren des *Niobiums* bilden theils einzelne, theils büschelförmig gruppirte, vierseitige, prismatische Krystalle mit Glasglanz. Sie sind durchsichtig und werden beim Liegen an der Luft nicht trübe. Die *Natronsalze* der Säuren des *Ilmeniums* bilden blätterige Aggregate hexagonaler Tafeln, die an der Luft leicht trübe werden. Die Zusammensetzung dieser Salze ist

Trennung von Ilmenium und Niobium.



$$(NaO)_3Nb_2O_3 \,.\, (NbO_2)_3 + 11\,HO;$$



$$(NaO)_3Il_2O_3 \,.\, (IlO_2)_3 + 13\,HO.$$

*Vor dem Löthrohr* verhalten sich die Säuren des Niobiums und Ilmeniums folgendermafsen: Die Säuren des Niobiums geben mit Phosphorsalz in der inneren Flamme ein schönes blaues Glas, das auch nach der Abkühlung seine blaue Farbe behält. Die Säuren des Ilmeniums geben nelkenbraune Gläser. Ist der Gehalt von Säuren des Niobiums bedeutend überwiegend, so erhält man Gläser, die blau gefärbt erscheinen, so lange sie noch heifs sind,

Trennung von Ilmenium und Niobium.

die aber bei der Abkühlung braun werden. Um die ilmenige und niobige Säure einerseits von Unterniobsäure und Unterilmensäure anderseits zu unterscheiden, ist die Zinnprobe ein werthvolles Mittel. Vier Gran der metallischen Säure werden dazu in Hydrat verwandelt und dasselbe in noch feuchtem Zustande mit 240 Gran Salzsäure von 1·20 spec. Gew. und zehn Gran Zinnfolie in einem kleinen Glaskolben bis zum Kochen erhitzt. Sobald sich das Zinn fast vollständig gelöst hat, setzt man zu der Auflösung eine Unze Wasser und filtrirt rasch. Dabei finden folgende Erscheinungen statt. Niobige und ilmenige Säure geben blaue Lösungen, die blau gefärbt durch's Filter gehen und ihre blaue Farbe beim Stehen an der Luft lange beibehalten. Nach und nach wird die Färbung heller und verschwindet zuletzt ganz, ohne dafs dabei ein Uebergang in Grün oder Braun zu bemerken wäre. Unterniobsäure giebt eine blaue Lösung, die blau gefärbt durch's Filter geht, beim Stehen an der Luft aber schnell grün wird. Unterilmensäure giebt eine blaue Lösung, die beim Filtriren ihre blaue Färbung verliert und rothbraun wird. Hermann geht nun zur Besprechung der einzelnen von ihm dargestellten Verbindungen des Niobiums und Ilmeniums über.

Verbindungen des Niobiums.

Das *Atomgewicht* des *Niobiums*, durch Analyse von aus Columbit von Bodenmais dargestelltem blätterigen Kalium-Niobfluorid bestimmt, ergab sich zu 713·6. Rose fand durch Analyse des weifsen niobigen Chlorids die Zahl 714·28, Marignac durch Analyse des gelben Niobchlorids die Zahl 708·4 (O = 100), wenn man diesen Verbindungen die Hermann'schen Formeln zu Grunde legt. Das *Metall*, durch Reduction eines Gemenges von saurem Kalium, Niobfluorid und Chlorkalium mit Natrium, Eintragen der Schmelze in Wasser und Behandeln des ausgeschiedenen schwarzen Pulvers mit schwacher Natronlauge und dann mit reinem Wasser dargestellt, kam beim Erhitzen an der Luft zum Glühen und verbrannte unter Bildung einer

Verbindungen des Niobiums.

wenig leuchtenden Flamme zu niobiger Säure und Wasser (1). Letzteres rührte daher, dafs das Metall etwas Wasserstoff aufgenommen hatte. In einem Strom trockener Luft erhitzt, nahm es 20·49 Proc. Sauerstoff auf, indem es sich in niobige Säure verwandelte. Marignac fand die Gewichtszunahme = 35 bis 38 Proc., H. Rose = 20·60 Proc., Delafontaine = 19·30 Proc. Die Differenz bei Marignac erklärt sich dadurch, dafs derselbe metallische Substanzen unter Händen hatte, die aus Gemengen von Niobium und Ilmenium bestanden. Hermann beschreibt folgende *Sauerstoffverbindungen* des Niobiums :

| | |
|---|---|
| Braunes Nioboxyd $Nb_2O_2$ | entsteht durch Einwirkung von Zink (unter Abschlufs der Luft) auf Lösungen der Hydrate der Säuren von Niobium in starker Salz- oder Flufssäure. |
| Grünes Nioboxyd $Nb_2O_2 + nNbO$. | Es ist noch nicht isolirt worden. |
| Blaues Nioboxyd NbO. | Durch Einwirkung von Wasserstoff auf glühende niobige Säure von Delafontaine erhalten. |
| Niobige Säure $Nb_2O_3$. | |
| Unterniobsäure $NbO_2$. | |
| Niobsäure $NbO_3$. | |

*Mit Schwefel* bildet Niob die Verbindung $Nb_7S_8 = 5\,NbS + Nb_2S_3$. Dieselbe wird dargestellt, indem man niobige Säure in einem Porcellanrohr zum starken Glühen bringt und darüber so lange Dämpfe von Schwefelkohlenstoff streichen läfst, als noch Gasentwicklung stattfindet. Schwarzes Pulver, sich beim Erhitzen entzündend und mit blauer Flamme zu niobiger Säure verbrennend. Es verbindet sich nicht mit Schwefelalkalien und bildet keine Schwefelsalze. Salzsaure Lösungen von Niobsäuren werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Die *Chloride* des Niobiums erhält man nach Hermann auf die Weise, dafs man aus Sulfat dargestellte pulverförmige niobige

(1) Vgl. dagegen Jahresber. f. 1866, 205.

Säure mit etwas Kohle und Zucker vermischt und dieses Gemenge in einem verschlossenen Tiegel bis zum Glühen erhitzt. Die porösen kohligen Stücke werden dann in einem Porcellanrohr erhitzt und darüber zuerst Kohlensäure und dann Chlorgas geleitet. An dem kalten Ende des Rohres setzt sich so ein Gemenge von weifsem und gelbem Niobchlorid ab, welches durch Sublimation in einer Retorte zerlegt wird. Die Chloride haben die Formel $Nb_2Cl_3$ und $NbCl_5$. Die *Niobfluoride* $Nb_2Fl_3$ und $NbFl_2$ bilden mit basischen Fluoriden zahlreiche Doppelsalze, in Bezug auf welche wir auf die Abhandlung verweisen. Das gleiche müssen wir in Bezug der zahlreichen Salze der Säuren des Niobiums thun.

**Verbindungen des Ilmeniums.** Das *Atomgewicht* des *Ilmeniums*, durch Analyse des ilmenigen Chlorids und des ilmenigsauren Natrons bestimmt, ergab im Mittel 654·7. Das *metallische* Ilmenium, wie es durch Reduction eines Gemenges von Kaliumilmenfluorid und Chlorkalium mit Natrium erhalten wurde, bildete ein schwarzes Pulver, welches unter der Loupe nichts Krystallinisches bemerken liefs. Sein spec. Gew. war 5·97, also das Atomvolum 109·8. Das Ilmenium wird von verdünnten Säuren, aufser von Flufssäure, nicht angegriffen, letztere dagegen löst es leicht und unter Wasserstoffgasentwicklung auf. Beim Erhitzen an der Luft kommt es zum Glühen und verbrennt zu Unterilmensäure. Das Ilmenium bildet die Verbindungen : Braunes Ilmenoxyd, grünes Ilmenoxyd, blaues Ilmenoxyd, ilmenige Säure $Il_2O_3$ (Salze : $NaO, Il_2O_3 + 7HO$), Unterilmensäure $IlO_2$ (Salz : $(NaO)_2(IlO_2)_3 + 12HO$), Unterilmen-Ilmensäure $IlO_2, IlO_3$ (Ilmensäure $IlO_3$ noch unbekannt), Schwefelilmenium $Il_7S_8$, Ilmenchlorid $Il_2Cl_3$. Die Darstellung dieser Verbindungen ist analog der der Niobverbindungen. Die Ilmenfluoride bilden ebenfalls mit basischen Fluoriden zahlreiche Doppelsalze.

Zirkon und Titan. Oxychloride.

L. Troost und P. Hautefeuille(1) haben durch die directe Einwirkung des Sauerstoffs auf die Chloride des Zirkons, Titans und Bors Oxychloride dargestellt. Das Zirkonoxychlorid ist ein fester flüchtiger Körper von der Formel $Zr_4O_3Cl_6$. Das Titanoxychlorid hat die gleiche Zusammensetzung.

Cer.

Auf Grund der von Ihm nachgewiesenen periodischen Abhängigkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften von der Gröfse ihres Atomgewichts hat D. Mendelejeff(2) vorgeschlagen, das Atomgewicht des Cers (92) mit $^3/_2$ zu multipliciren, so dafs es also = 138 wird. Dadurch bekömmt die niedrigste Oxydationsstufe des Cers statt $Ce\Theta$ die Formel $Ce_2\Theta_3$ und das höhere Oxyd $Ce_3\Theta_4$ die Formel $Ce\Theta_2$. Letzteres bildet zwar nach Holzmann und Rammelsberg Salze, kann aber anderseits auch oxydirend wirken, indem es Jod aus Jodwasserstoffsäure frei macht und Manganoxydulsalze in Mangansuperoxyd überführt. Die Stellung des Cers im System wird dann folgende :

| | Rb | Sr — Zr | Cs | Ba — Ce |
|---|---|---|---|---|
| Atomgewicht | 85 | 87 — 90 | 133 | 137. — 138 |
| Spec. Gew. | 1·5 | 2·5 — 4·2 | 2·2 (?) | 3·6 — 5·5 |

| | $Si\Theta_2$ | $Ti\Theta_2$ | $Zr\Theta_2$ | $Sn\Theta_2$ | $Ce\Theta_2$ | $Pb\Theta_2$ | $Th\Theta_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Molekulargew. | 60 | 82 | 122 | 150 | 170 | 239 | 263 |
| Molekularvol. | 22 | 20 | 22 | 23 | 24 | 26 | 29 |

Die Verbindungen des Cers erhalten die Formeln :

| Frühere Formel | Formel nach Mendelejeff |
|---|---|
| Ce = 92 | Ce = 138 |
| $Ce\Theta$ | $Ce_2\Theta_3$ |
| $CeCl_2$ | $CeCl_3(Ce_2Cl_6\ ?)$ |
| $K_2S\Theta_4$, $CeS\Theta_4$ | $Ce(\Theta S\Theta_2K)_3$ |
| $2KN\Theta_3$, $3CeN_2\Theta_6$, $4H_2\Theta$ | $CeK(N\Theta_3)_4$, $2H_2\Theta$ |
| $Ce_2P_2\Theta_8$ | $CeP\Theta_4$ |
| $Ce\Theta$, $Ce_2\Theta_3 = Ce_3\Theta_4$ | $Ce\Theta_2$ |
| $Ce\Theta$, $Ce_2\Theta_3$, $2H_2\Theta$ | $CeH_2\Theta_3 = Ce\Theta(\Theta H)_2$ |
| $CeS\Theta_4Ce_2(S\Theta_4)_3$, $8H_2\Theta$ | $Ce(SO_4)_4$, $4H_2O$ |
| $4KN\Theta_3Ce(N\Theta_3)_2Ce_2(N\Theta_3)_6$, $4H_2\Theta$ | $CeK_2(N\Theta_3)_6$, $2H_2\Theta$. |

(1) J. pr. Chem. [2] **4**, 298; Compt. rend. **73**, 563; Instit. 1871, 49; Bull. soc. chim. [2] **16**, 240. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. **16**, 45.

Zur endgültigen Feststellung des Atomgewichts hat Mendelejeff die spec. Wärme des Cers bestimmt, wozu ein von H. Schuchardt (aus Görlitz) bezogenes Metall benutzt wurde. Der Versuch ergab dieselbe = 0·050, woraus sich die Zahl 138 für das Atomgewicht des Cers berechnet, indem 138 . 0·050 = 6·9, während 92 . 0·050 = 4·6. Mendeleleff betrachtet die so erhaltene Zahl jedoch nur als eine vorläufig bestimmte.

Eisen. Einwirkung von Wasserdampf und Wasserstoff und von Kohlenoxyd auf Eisen, Eisenoxyduloxyd und Eisenoxyd.

W. Müller (1) hat sich durch Untersuchungen von H. Deville (2) über die Einwirkung eines Gemenges von Wasserdampf und Wasserstoff auf metallisches Eisen und Eisenoxyduloxyd veranlaſst gesehen, Seine früheren Angaben (3) über denselben Gegenstand kurz zusammenzustellen und neue Versuche darüber mitzutheilen. Es stellte sich heraus, daſs Wasserdampf oder Stickstoff die Einwirkung von Wasserstoff auf Eisenoxyduloxyd — es wurde Hammerschlag angewandt — hindert. So dauerte die Reduction des Hammerschlags bei Gegenwart von Stickstoff 46 Stunden und auch dann blieb constant ein Rest von nicht mehr oxydirbarem Wasserstoff. Das entstehende Wasser wurde durch eingelegte Chlorcalciumstücke stetig weggenommen. Quecksilberdampf hinderte dagegen die Reduction des Hammerschlages durch Wasserstoff nicht. In einer etwas gebogenen und beiderseits zugeschmolzenen Glasröhre befand sich neben Wasserstoff an der einen Seite Chlorcalcium, an der andern schräg nach oben gehaltenen, Hammerschlag und Quecksilber. Indem die letztere erhitzt wurde verdampfte das Quecksilber, verdichtete sich weiter oben und floſs stetig wieder zurück. Nach siebenstündigem Erhitzen wurde nur ein geringer Rückstand an Gas gefunden, der beim Glühen mit Luft keine Spur von Wasserstoff erkennen lieſs. Früher schon war festgestellt, daſs durch Erhitzen von metallischem Eisen oder Eisenoxyduloxyd in Gegenwart von Wasserstoff und Wasser-

Pogg. Ann. 144, 609. — (2) Jahresber. f. 1870, 335. — (3) Jahresber. f. 1866, 100; f. 1868, 134.

dampf nach einiger Zeit ein constantes Verhältnifs der beiden Gase hervorgerufen wird, vorausgesetzt, dafs die Temperatur und die Länge der angewandten Glasröhren gleich sind. Es wurde jetzt durch neue Versuche festgestellt, dafs Wasserstoff durch Hammerschlag bei Gegenwart von Chlorcalcium vollständig oxydirt wird. Kohlenoxyd mit Hammerschlag bei Gegenwart von Chlorcalcium erhitzt wurde nicht vollständig in Kohlensäure umgewandelt. Nach $33^1/_2$stündigem Erhitzen in einer durch Quecksilber abgesperrten Glasröhre waren in 15 cbcm Gas 22 cbcm $CO_2$ und 15 cbcm $CO$ enthalten. Die Kohlensäure hindert also die Reduction des Hammerschlags. Es wurde nun Hammerschlag mit Kohlenoxyd in einer zugeschmolzenen Röhre, welche noch Wasser und ein Stückchen Kali zur Absorption der Kohlensäure enthielt, erhitzt. Es ergab sich dann bei 21 cbcm Inhalt $3^1/_4$ cbcm Rest. Dieser bestand aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, welcher sich durch Wechselwirkung von gebildetem metallischem Eisen und Wasserdampf gebildet hatte. Kohlenoxyd allein mit Hammerschlag bei Gegenwart von Kali und Chlorcalcium erhitzt, wurde dagegen bis auf eine geringe Spur vollständig oxydirt. Mit Stickstoff gemischt blieb stets ein Theil des Kohlenoxyds unangegriffen. — Durch Fällung erhaltenes amorphes Eisenoxyd nimmt aus einem Gemenge von Wasserstoff und Wasserdampf allen Wasserstoff fort. Die natürlichen Eisenerze dagegen wirken meist bei sehr hoher Temperatur und bei Gegenwart von Chlorcalcium ein. Wurde eine mit feuchtem Wasserstoff gefüllte Glasröhre, in welcher sich an den beiden Enden reducirtes Eisen und Kupferoxyd befanden, an diesen Enden erhitzt, so wurde das Kupferoxyd reducirt, indem das Eisen oxydirt wurde. Nach $3^1/_2$stündigem Erhitzen ergab sich noch ein Rest von $^3/_4$ Zoll Wasserstoff bei einer 8 Zoll langen Röhre. Genau das gleiche Residuum wurde auch bei Anwendung von Magneteisenstein statt Eisen erhalten. Bei Anwendung von Hammerschlag war kein Rückstand zu bemerken, wenn

Einwirkung von Wasserdampf und Wasserstoff und von Kohlenoxyd auf Eisen, Eisenoxyduloxyd und Eisenoxyd.

erst das Kupferoxyd erhitzt, dagegen eben so viel Rückstand wie bei den früheren Versuchen, wenn erst der Hammerschlag erhitzt wurde. Dieser Versuch zeigt die Wechselwirkung von Wasserstoff und Wasserdampf in besonders deutlicher Weise.

Hammerschlag. E. J. Maumené (1) sucht aus Analysen von Boussingault (2) und von H. Deville (3) zu beweisen, dafs der Hammerschlag die nach Seiner Theorie geforderte Zusammensetzung $Fe_{38}O_{47} = Fe_3O_{3\cdot71}$ besitze. Auch bespricht Er die Einwirkung von Chlor auf Kupfer gemäfs Seiner Theorie.

Eisenoxydhydrat. E. Brescius (4) hat eine ausgedehnte Untersuchung über Eisenoxydhydrat angestellt und davon bis jetzt Folgendes mitgetheilt. Eisenoxydhydrat wurde durch Fällen von Eisenchloridlösung (1·01 spec. Gew.) durch Salmiakgeist (0·990 spec. Gew.), Auswaschen des entstandenen Niederschlags durch Decantiren, Abtropfen, Abpressen und Trocknen bei mittlerer Temperatur dargestellt. Es zeigte sich zunächst, dafs dieses Hydrat, selbst wenn es äufserlich vollkommen trocken erschien, noch eine grofse Menge Wasser mechanisch gebunden enthielt. Sein Vermögen Wasser anzuziehen kommt sogar dem der Schwefelsäure ziemlich nahe. Möglichst fein gepulvert und über Schwefelsäure gestellt trat bei demselben nur innerhalb 8 bis 14 Tagen eine merkliche Gewichtsabnahme ein und nach drei Monaten war gar keine solche mehr zu finden. In einem Falle hatte dasselbe bei sechs Monate langem Stehen über Schwefelsäure 27·461 Proc. Wasser verloren. Beim Glühen verlor es auf 80 Th. Eisenoxyd (1 At.) als Mittel aus zwei Bestimmungen 10·958 Th. Wasser. Dasselbe Hydrat erst bei mittlerer Temperatur, dann drei Monate über Schwefelsäure und schliefslich 672 Stunden im Wasserbad bei 100° getrocknet, verlor beim Glühen auf

(1) Bull. soc. chim. [2] **16**, 25. — (2) Ann. chim. phys. [4] **22**, 459. — (3) Jahresber. f. 1870 in der S. 335 citirten Abhandlung. — (4) J. pr. Chem. [2] **3**, 272; Bull. soc. chim. [2] **16**, 247.

80 Th. Eisenoxyd im Mittel 10·8775 Th. Wasser. Aus dieser Wassermenge läfst sich keine der von anderen Chemikern für das Eisenoxydhydrat aufgestellten Formeln: $Fe_2O_3,HO$, $Fe_2O_3, 2HO$, $Fe_2O_3, 3HO$ berechnen, sondern sie zeigen nur, dafs auf gleiche Weise bereitetes und gleich lang unter Wasser befindliches Hydrat gleiche Mengen Wasser chemisch gebunden enthält. Brescius hält es für wahrscheinlich, dafs dieses Oxyd nur ein Gemenge verschiedener Hydrate ist. Bekanntlich zeigt ein so bereitetes Hydrat auch ein ganz anderes Verhalten verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber als frisch gefälltes Hydrat. So fand Brescius, dafs Hydrat gleich nach dem Fällen in kalter Salzsäure (1·12 spec. Gew.), Salpetersäure (1·2) und conc. Essigsäure löslich war, während dasselbe nach dem vollständigen Auswaschen (nach ca. sechs Stunden) sich schon etwas langsam in Salpetersäure und noch langsamer in Essigsäure (in etwa zehn Minuten) löste. Hatte der Niederschlag drei Tage unter Wasser gestanden, so löste er sich noch immer schnell in Salzsäure, in etwa 1/4 Stunde aber erst in Salpetersäure, und in Essigsäure erst nach ungefähr einer Stunde. Der in allen drei Fällen bleibende Rückstand, von der Säure möglichst befreit, löste sich in Wasser, wurde aber durch Säuren wieder gefällt. Auch beim Auswaschen des Niederschlags kommt es mitunter, unter Brescius noch unbekannten Bedingungen vor, dafs sich derselbe zum Theil in Wasser löst. Aehnlich wie das unter Wasser eben so lange befindliche Hydrat, als es Zeit zum Trocknen gebrauchte, verhielt sich auch das getrocknete Hydrat. Auf folgende Weise suchte nun Brescius ein dem frisch gefällten mehr ähnliches Product zu erhalten. Das vollständig ausgewaschene Hydrat wurde mit so viel absolutem Alkohol übergossen, dafs die entstandene Flüssigkeit mit Aether vollständig mischbar wurde, der Spiritus dann abgegossen, abfiltrirt und hierauf so lange Aether aufgegeben, bis eben nur noch solcher am Hydrat haftete. Nach dem Abtropfen konnte der Aether durch

Eisenoxydhydrat.

Eisenoxydhydrat. Bewegen der Schale (ohne Erwärmen) verdampft und die anhängenden Spuren desselben und das unter der Hand angezogene Wasser durch Stehen über Schwefelsäure entfernt werden. So behandelt war das Hydrat in kurzer Zeit trocken, und zwar ein äufserst zartes, kaum fühlbares Pulver, während das auf gewöhnliche Weise getrocknete stets eine feste hornige und schwer zu zerreibende Masse bildet. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure und längerem Trocknen bei 100° verlor das so dargestellte Oxyd beim Glühen in drei Bestimmungen 19·5115, 18·413 und 16·004 Th. Wasser auf 80 Th. Eisenoxyd, woraus sich die Möglichkeit der Formel $Fe_2O_3$, 2 HO für das frisch gefällte Hydrat folgern läfst. Schliefslich führt Brescius noch Versuche an, welche beweisen, dafs Eisenoxydhydrat unter Wasser sein gebundenes Wasser abgiebt, und zwar das bei 100° entweichende früher und in gröfserer Menge, als das erst durch Glühen zu entfernende.

Eisenjodate. Ch. A. Bell (1) bespricht die Zusammensetzung der Eisenjodate. Durch Fällen von Eisenalaun mit einem Ueberschufs von jods. Kali oder Natron erhält man das in der Pharmacie gebräuchliche Salz $Fe_2\Theta_3$, $2 J_2\Theta_5 . 8 H_2\Theta$. Frisch gefällt ist es gelb oder gelb-braun, an der Luft färbt es sich aber bald dunkel und nimmt den Geruch von Jod an. Versetzt man eine Lösung von Eisenjodür mit chlors. Kali und dann mit einem Ueberschufs von starker Salpetersäure, so entsteht beim Erhitzen ein feiner gelber Niederschlag von der Zusammensetzung $Fe_2\Theta_3$, $3 J_2\Theta_5 = Fe'''(J\Theta_3)_3$. Wendet man hierbei nur eine kleine Quantität Salpetersäure an, so entweicht viel Jod und es entsteht ein dunkelrother Niederschlag, welcher bei 100° getrocknet nach der Formel $Fe_2\Theta_3$, $J_2\Theta_5$ zusammengesetzt ist.

Eisensubcarbonat. Nach Analysen von W. Bedford (2) ist das sogenannte Eisensubcarbonat der amerikanischen Pharmacopoe zusammengesetzt :

(1) Pharm. J. Trans. [3] 1, 624. — (2) Am. Pharm. Ass. Proc. 1871, 528.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Eisenoxyd | 75·6 | 76·5 | 72·6 | 75·6 |
| Wasser | 19·0 | 20·1 | 22·5 | 21·6 |
| Unlöslicher Rückstand | 0·1 | 0·1 | 0·1 | 0.3 |
| Alkali und andere Verunreinigungen | 5·3 | 3·3 | 4·8 | 2.7 |
| | 100·0 | 100·0 | 100·0 | 100·0. |

Krystallwassergehalt einiger schwefels. Eisenoxydul-Doppelsalze.

H. Rheineck (1) schliefst aus von Ihm ausgeführten Analysen (2), dafs das schwefels. Eisenoxydulammoniak und das schwefels. Eisenoxydulkali nicht wie bisher angenommen mit 6, sondern mit 5 Aeq. Wasser krystallisiren, während die schwefels. Ammoniakmagnesia und das schwefels. Kupferoxydammoniak auch nach Ihm 6 Aeq. Wasser enthalten. Diese Doppelsalze, welche bisher unter der allgemeinen Formel MO, RO, $2 SO_3 + 6 HO$ gebracht wurden, zerfallen daher in zwei Reihen. Die Annahme, dafs diese Salze sich von den Vitriolen MO, $SO_3 + 7 HO$ dadurch ableiteten, dafs HO durch RO, $SO_3$ ersetzt wird, verliert also ihre Bedeutung; man könnte jedoch bei den schwefels. Doppelsalzen des Eisenoxyduls eine Ersetzung von HO, HO durch RO, $SO_3$, also (was viel wahrscheinlicher) die Ersetzung eines chemischen Aequivalents gegen ein anderes annehmen.

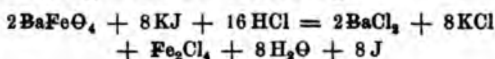
Eisensäure.

J. de Mollins (3) hat die Formel der Eisensäure festzustellen versucht. Zur Analyse wurde seiner grofsen Beständigkeit halber das Baryumferrat gewählt, welches leicht durch Fällen einer Kaliumferratlösung durch Chlorbaryum erhalten werden konnte. Das Verhältnifs zwischen Eisenoxyd und frei werdendem Sauerstoff durch den Verbrauch an Normaloxalsäure oder an Ferrosalz in saurer Lösung zu ermitteln war deshalb unmöglich, weil die Zersetzung der Eisensäure durch Mineralsäuren so aufserordentlich schnell stattfindet, dafs sich selbst bei einem

(1) Dingl. pol. J. **202**, 268; Bull. soc. chim. [2] **16**, 240. — (2) Diese waren indirecter und sehr complicirter Natur. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 626 (corr.); Zeitschr. Chem. 1871, 605; Bull. soc. chim. [2] **16**, 246.

Eisensäure.

grofsen Ueberschufs an Oxalsäure mit der entstehenden Kohlensäure stets Sauerstoffgas entwickelt und auch bei Anwendung von Ferrosalz stets ausnahmslos entweicht. Mollins wandte deshalb eine jodometrische Methode an. Es wurde dazu das Baryumferrat mit Jodkalium und Salzsäure in einem absolut geschlossenen Kolben auf 50 bis 60° erhitzt, nach dem Erkalten Stärkekleister zugegeben und mit Zehntel-Normalnatriumhyposulfid die gesammte freie Jodmenge bestimmt. War die Eisensäure analog der Chromsäure und Mangansäure zusammengesetzt, so mufste die Umwandlung nach der Gleichung



$$2BaFeO_4 + 8KJ + 16HCl = 2BaCl_2 + 8KCl + Fe_2Cl_6 + 8H_2O + 8J$$

verlaufen sein und von dieser Jodmenge mufsten $^3/_4$ durch den bei der Reduction der Eisensäure zu Eisenoxyd abgegebenen Sauerstoff, $^1/_4$ durch die Umwandlung von Ferridsalz in Ferrosalz geliefert sein. Die unter letzterer Annahme berechnete Eisenoxydmenge wurde nun mit der aus der Lösung wirklich abgeschiedenen verglichen und folgende Resultate erhalten :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $Fe_2O_3$ | ber. | 0·0313; | 0·0271; | 0·0398 |
| | gef. | 0·0337; | 0·0267; | 0·0397. |

Aus diesen Zahlen ergiebt sich in der That die Formel der Eisensäure zu $FeO_3$. Die Zersetzung des Baryumferrats durch Salpetersäure und Auffangen des entwickelten Sauerstoffs bestätigte diese Formel.

Chrom.

Nach E. Zettnow (1) läfst sich zur Darstellung von krystallisirtem Chrom sehr gut das Doppelsalz von Chromchlorid mit Chlorkalium benutzen. Man erhält letzteres leicht durch Uebergiefsen von 100 Thln. Chromsäure mit 300 cbcm Salzsäure und 150 cbcm Wasser und Hinzufügen von 75 bis 80 cbcm Alkohol. Nach vollendeter völliger Lösung und Reduction wird eingedampft, 160 bis 180 g

(1) Pogg. Ann. **143**, 477; Bull. soc. chim. [2] **16**, 251.

Chlorkalium (ein Zusatz von Chlornatrium ist schädlich) hinzugefügt und zur Trockne gebracht. Aus der erhaltenen Salzmasse wird das krystallisirte Chrom vermittelst Reduction durch Schmelzen mit Zink auf gewöhnliche Weise erhalten.

E. Zettnow (1) stellt reine Chromsäure folgendermaſsen dar : 300 g käufliches rothes chroms. Kali in Stücken werden mit 500 cbcm Wasser und 420 cbm Schwefelsäure bis zur Auflösung erhitzt, nach 10 bis 12 Stunden die Mutterlauge von dem auskrystallisirten saurem schwefels. Kali abgegossen, und dieſs nach dem Abtropfen mit 10 bis 12 cbcm Wasser gewaschen. Alsdann erwärmt man die Lösung der Chromsäure auf 80 bis 90°, fügt 150 cbcm Schwefelsäure, hierauf allmälig so viel Wasser hinzu, bis die in rothen Flocken gefällte Chromsäure sich klar gelöst hat und dampft bis zur Krystallhaut ab. Nach 10 bis 12 Stunden hat sich Chromsäure in bräunlich-rothen kleinen Krystallen abgeschieden, von welchen man die Mutterlauge klar abgieſsen kann. Durch weiteres Eindampfen erhält man eine zweite und dritte Krystallisation. Um die Mutterlauge von den Krystallen zu trennen wendet man zweckmäſsig einen Trichter an, in dessen Spitzen ein aus dünnem Platinblech gefertigtes und mit vielen feinen Löchern versehenes Filter eingesetzt ist. Zur weiteren Reinigung werden die Krystalle auf Ziegelsteinen ausgebreitet, nach 24 Stunden in einer Porcellanschale mit 50 cbcm reiner Salpetersäure von 1·46 spec. Gew. übergossen und schlieſslich auf einen neuen Ziegelstein ausgebreitet. Erweist sich nach 12 Stunden die Chromsäure nach einer angestellten Probe noch nicht völlig frei von Schwefelsäure und Kali, so genügt eine Wiederholung der Operation mit 25 cbcm Salpetersäure, um diese Beimengung

Chromsäure.

(1) Pogg. Ann. **143**, 468; Dingl. pol. J. **202**, 264; Bull. soc. chim. [2] **16**, 250.

Chromsäure. völlig zu entfernen. Zur Verjagung der anhängenden Salpetersäure erhitzt man die Chromsäure im Sandbade in einer Porcellanschale zuerst gelinde unter stetem Rühren, dann stärker, bis die einzelnen Krystalle völlig trocken erscheinen, nicht mehr aneinander haften und Dämpfe von Salpetersäure weder durch den Geruch noch durch Ammoniak mehr nachzuweisen sind. Man erhält so 91·2 bis 93 Proc. rothe und 84·3 bis 85 Proc. reine Chromsäure. Hat sich nach einigen Operationen eine genügende Menge grüner Mutterlauge gesammelt, so kann man diese statt reiner Schwefelsäure benutzen.

Durch vorsichtiges Erhitzen und stetes Umrühren der Chromsäure lassen sich leicht gröfsere Mengen derselben ohne Sauerstoffentwickelung schmelzen, und ohne dafs sich die Schmelze in Wasser unter brauner, dem chroms. Chromoxydsalz eigenthümlicher Farbe löst. Beim Erkalten zieht sich die Chromsäure zusammen, dringt jedoch dennoch in feine Vertiefungen ein. Läfst man 15 bis 20 g geschmolzene Chromsäure mit eingesenktem Thermometer ruhig erkalten, so sinkt die Temperatur bis 170 bis 172° C., ehe die Krystallisation und das Erstarren, wobei die Temperatur auf 192 bis 193° C. steigt, beginnt.

Spec. Gew. von Chromsäure und Chromsäurelösungen. Das spec. Gewicht der krystallisirten Chromsäure (aus dem Gewichtsverlust in Benzin bestimmt) fand Zettnow(1) = 2·775 bis 2·787 das der geschmolzenen = 2·800 bis 2·804. Das spec. Gewicht verschiedener Chromsäurelösungen war folgendes :

| Chromsäuregehalt in Proc. | Spec. Gew. | Temperatur |
|---|---|---|
| 62·23 | 1·7028 | — |
| 37·82 | 1·34416 | 22° |
| 37·82 | 1·3448 | 19·2° |
| 37·77 | 1·34412 | 22° |
| 32·59 | 1·22384 | 9·7° |
| 32·59 | 1·22100 | 15·2° |
| 32·59 | 1·21914 | 18·6° |

(1) Pogg. Ann. **143**, 474.

| Chromsäuregehalt in Proc. | Spec. Gew. | Temperatur |
|---|---|---|
| 32·59 | 1·20940 | 35·0° |
| 31·83 | 1·20714 | 12·0° |
| 31·83 | 1·20264 | 20·1° |
| 31·83 | 1·20269 | 20·9° |
| 19·33 | 1·15692 | 19·0° |
| 12·34 | 1·0957 | 19·5° |
| 8·79 | 1·0694 | 14·5° |
| 8·79 | 1·0679 | 18·0° |
| 8·25 | 1·0606 | 16·0°. |

L. Darmstädter (1) giebt in einer vorläufigen Mittheilung an, dafs sich aus einer heifsen Lösung von Kaliumdichromat in 12 Thl. concentrirter Salpetersäure beim Erkalten prachtvolle carmoisinrothe Gruppen von spiefsförmigen, vierseitigen, schiefrhombischen Tafeln bilden, deren Chromgehalt auf die Formel $\mathrm{CrO_2}\substack{\mathrm{OK}\\ \mathrm{NO_2}}\mathrm{CrO_3}$ (2) stimmte. Die wässerige Lösung liefert beim Erkalten nicht wieder das ursprüngliche Salz, sondern Kaliumdichromat. Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung unter Ausgabe rother Dämpfe zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit. Beim Umkrystallisiren aus Salpetersäure, so wie beim Erhitzen von Kaliumdichromat mit einem grofsen Ueberschufs von Salpetersäure erhielt Darmstädter granatrothe Krusten von fächerförmig gruppirten Krystallblättchen, deren Chromgehalt die Formel $\mathrm{CrO_2}\substack{\mathrm{OK}\\ \mathrm{NO_2}}2\,\mathrm{CrO_3}$ (3) wahrscheinlich macht. Kaliumdichromat gegen Salpetersäure.

L. J. Heintze (4) hat die Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorderivate der Chromsäure untersucht. Das chlorchroms. Kali wurde durch trockenes reines Chlorchroms. Kali gegen Ammoniak.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 117; Bull. soc. chim. [2] **15**, 188. — (2) Dieser Formel nach wäre die Verbindung das Nitroderivat der Doppel- (oder Pyro-)Chromsäure $\mathrm{CrO_2(OK)\text{-}O\text{-}CrO_2(NO_2)}$ entsprechend $\mathrm{CrO_2(OK)\text{-}O\text{-}CrO_2(OK)}$ (Kaliumbichromat). *A. M.* — (3) Vielleicht $\mathrm{CrO_2(OK)\text{-}O\text{-}CrO_2\text{-}O\text{-}CrO_2\text{-}(NO_2)}$ also das Nitroderivat eines trichroms. Kaliums. *A. M.* — (4) J. pr. Chem. [2] **4**, 58 u. 211; Bull. soc. chim. [2] **16**, 248.

Ammoniak unter Temperaturerhöhung in ein dunkelbraunes Pulver verwandelt, welches, nach dem Entfernen des Salmiaks durch kaltes Wasser, durch Krystallisation aus heifsem Wasser ein Salz von der Formel $Cr_3\Theta_6(\Theta K)_2 = CrO_2\Theta K - Cr\Theta_2 - Cr\Theta_2(\Theta K)$ in schönen Krystallen ergab. Es hatte also hier eine Condensation des ursprünglichen Salzes ohne Eintritt von $NH_2$ an die Stelle des austretenden Chloratoms stattgefunden. Wahrscheinlich bildet sich hierbei noch eine zweite, bis jetzt unbekannte Chromverbindung. Um eine glattere Reaction bei der Einwirkung des Ammoniaks zu erhalten, suspendirte Heintze das chlorchroms. Kali in wasser- und alkoholfreiem Aether und leitete in diesen trockenes Ammoniakgas. Nach 24-stündiger Einwirkung, wobei sich das rothgelbe Salz zuletzt schwefelgelb färbte, wurde der Aether decantirt und nach seiner völligen Verdunstung mit Wasser übergossen, in welchem sich das Meiste unter Zurücklassung eines braunen Pulvers löste. Aus der rothgelben, filtrirten und eingedampften Lösung wurden schöne granatrothe, prismatische Krystalle erhalten, deren Analyse zu der Formel

Kaliumamidochromat. $Cr\Theta_2{}^{H_2N}_{\Theta K}$ führte. Diefs Kaliumamidochromat ist nur löslich in Wasser; mit Natronlauge, selbst concentrirter übergossen ist nicht der geringste Ammoniakgeruch zu bemerken. Beim Erhitzen aber bis zum längeren lebhaften Kochen beginnt sich das Salz zu zersetzen und Ammoniak in grofser Menge zu entwickeln. Durch Erhitzen mit Wasser im hermetisch geschlossenen Rohre auf 100⁰ bildet sich saures chroms. Kali und Ammoniak, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die wässerige Lösung Kaliumdichromat, Wasser und Stickgas :



$$2\,Cr\Theta_2{}^{\Theta K}_{NH_2} + N_2\Theta_3 = Cr_2\Theta_5(\Theta K)_2 + 2\,H_2\Theta + 4\,N.$$

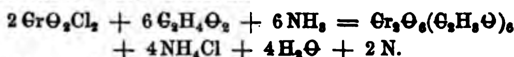
Diese Amidochromverbindung verhält sich also den organischen Amiden sehr ähnlich. Mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid oder Silbernitrit geht es dagegen keine Ver-

**Kaliumamidochromat.**

bindung ein. — Das oben erwähnte in Wasser unlösliche Pulver, welches gleichzeitig mit dem Kaliumamidochromat erhalten wurde, führte bei der Analyse noch nicht zu übereinstimmenden Resultaten. Es ist jedoch wahrscheinlich, dafs es die Zusammensetzung $Cr_2O_3(H_2N)$ besitzt. —

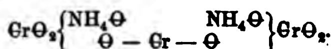
**Chromacichlorid gegen Ammoniak.**

Versuche, durch Einwirkung von Ammoniak auf Chromacichlorid ein Chromsäurediamin zu erhalten, ergaben negative Resultate. Als ersteres mit durch Luft verdünntem Ammoniakgas behandelt wurde, trat unter Feuererscheinung Reduction zu Chromoxyd ein. Chromacichlorid in Eisessig gelöst und Ammoniak zugeleitet gab essigs. Chromoxyd, Acetamid und Chlorammonium :



$$2 CrO_2Cl_2 + 6 C_2H_4O_2 + 6 NH_3 = Cr_2O_3(C_2H_3O)_6 + 4 NH_4Cl + 4 H_2O + 2 N.$$

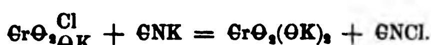
Bei Einwirkung von Ammoniak auf in Chloroform gelöstes Chromacichlorid bildete sich ein amorpher brauner Körper, aus dem durch Waschen mit Wasser eine Substanz von der Formel $(CrO_2)_3(NH_4O)_2$ erhalten wurde. Im Probirröhrchen erhitzt entwickelt diefs Salz Ammoniak und Wasser und Chromoxyd bleiben im Rückstand. In Wasser ist es, wenn auch schwer, mit braungelber Farbe löslich. Dieses so wie das oben beschriebene Kalisalz entsprechen ganz dem von J. E. Thorpe (1) dargestellten Chloride $Cr_3O_6Cl_2$ und haben daher die Structur :



$$CrO_2\left\{\begin{matrix}NH_4O \\ O - Cr - O\end{matrix}\right. \left.\begin{matrix}NH_4O \\ \end{matrix}\right\}CrO_2.$$

Heintze versuchte noch durch Einwirkung von chlorchroms. Kali auf in Benzol gelöstes Anilin ein Diamin zu erhalten, aber gleichfalls mit negativem Erfolg. Es bildeten sich harzähnliche Verbindungen unbekannter Natur. Durch Einwirkung von Kaliumchlorochromat auf eine heifse wässerige Lösung von Cyankalium bildete sich gelbes Kaliumchromat und Cyanchlorid angeblich nach der, offenbar unrichtigen, Gleichung :

(1) Jahresber. f. 1870, 339.



$$CrO_2{}^{Cl}_{OK} + CNK = CrO_2(OK)_2 + CNCl.$$

Es läfst sich diese Reaction zu einer einfachen und wohlfeilen Methode zur Darstellung von Cyanchlorid verwenden. Untersalpetersäure bildet mit Kaliumchlorochromat Chloruntersalpetersäure $NO_2Cl$.

**Kaliumbromochromat.** L. J. Heintze hat auch das Kaliumbromochromat dargestellt. Man erhält diefs durch Vermischen einer möglichst concentrirten siedenden Lösung von Kaliumdichromat mit der nöthigen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure. Die Flüssigkeit färbt sich unter Bromentwickelung tief dunkel und beim Erkalten scheidet sich das Kaliumbromochromat als dunkelbraunes krystallinisches Salz aus. Es entwickelt noch leichter freies Brom als die Chlorverbindung Chlor. Untersalpetersäure bildet damit eine gelbbraune Flüssigkeit, wahrscheinlich $NO_2Br$. Versuche, die entsprechende Fluorverbindung darzustellen, führten zu negativen Resultaten; es entstand stets Chromfluorid und Fluorkalium.

**Kaliumjodchromat.** P. Guyot (1) hat durch allmäliges nicht bis zum Kochen gesteigertes Erhitzen von fein gepulvertem saurem chroms. Kali mit concentrirter Jodwasserstoffsäure das jodochroms. Kali $CrO_2{}^{OK}_{J}$ und zwar in granatrothen Krystallen erhalten. Mit Wasser zersetzt sich dasselbe in Jodwasserstoffsäure und saurem chroms. Kali, beim Erhitzen entweicht Jod. Durch anhaltendes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entweicht ebenfalls Jod und es hinterbleibt ein Gemenge von Jodkalium und Chromsesquijodid.

**Chromoxychlorid.** E. Zettnow (2) beschreibt ein chroms. Chromoxychlorid $Cr_2Cl_4O + 4\,CrO_3$, welches Er neben gewöhnlichem Chromoxychlorid durch Einwirkung von concentrirter

(1) Compt. rend. **73**, 46; J. pr. Chem. [2] **4**, 33; Zeitschr. Chem. 1871, 349; Bull. soc. chim. [2] **16**, 248. — (2) Pogg. Ann. **143**, 328; Bull. soc. chim. [2] **16**, 79.

Schwefelsäure auf chlorchroms. Kali erhalten hat. Dasselbe ist den analytischen Resultaten sowohl wie den physikalischen Eigenschaften nach jedenfalls mit dem von J. E. Thorpe (1) erhaltenen Chromoxychlorid $Cr_3Θ_6Cl_2$ identisch.

J. M. Merrick (2) hat Untersuchungen über die Zersetzung verschiedener Nickelsalze durch den galvanischen Strom berichtet. Er bediente sich dazu einer Batterie von zwei Grove'schen Elementen, in deren Stromkreis aufser der Zersetzungszelle ein Voltameter zur Messung der entwickelten Gase, und ein Rheostat, durch welchen der Strom constant erhalten werden konnte, eingeschaltet war. Die Kathode war eine gewogene Platinplatte, die Anode eine Nickelplatte. Es folgen die Resultate. *Essigs. Nickel.* Spec. Gewicht der Lösung = 1·0232. Das ausgeschiedene metallische Nickel betrug 10 Proc. derjenigen Menge, welche sich aus der gleichzeitig im Voltameter entwickelten Gasmenge berechnete. Es hatte sich aufserdem viel schwarzes pulveriges Nickeloxyd gebildet. *Cyannickelkalium.* An der Kathode trat reichliche Gasentwickelung ein. Niederschlag matt-schwarz; abgesetztes Metall 14 Proc. des berechneten. *Chlornickel.* Spec. Gew. der Lösung = 1·0503. Niederschlag schwarz, sammtartig, beim Reiben eine metallische Oberfläche zeigend. Abgesetztes Metall 83·6 Proc. der berechneten Menge. *Nickelsulfat.* Spec. Gew. der Lösung = 1·0223. Niederschlag schwarz, streifig, oben mit einem grünlichen Absatz von Subsulfat. Abgesetztes Metall = 52·0 Proc. *Ammoniumnickelsulfat.* Abgesetztes Metall = 96·0 Proc. *Ammoniumnickelchlorid.* Glänzend metallischer Niederschlag = 96·0 Proc. der berechneten Menge. *Ammoniumnickelnitrat.* Spec. Gew. der Lösung = 1·016. Niederschlag grün, mit darunter befindlichem metallischem

Nickel.

(1) Jahresber. f. 1870, 339. Vgl. dessen Entgegnung Pogg. Ann. **144**, 329; Chem. News **24**, 219; Bull. soc. chim. [2] **16**, 251. — (2) Am. Chemist [2] **2**, 93.

Absatz. Ausgeschiedenes Metall = 97·4 Proc. *Doppelsalz* von *schwefels. Nickel* und *schwefels. Ammoniak*. Schöner metallischer Absatz = 93·5 Proc. der berechneten Menge. *Doppelsalz* von *Chlornickel* und *Chlorammonium*. Pulveriger Niederschlag, mit darunter befindlichem metallischem Absatz = 47·0 Proc. *Doppelsalz* von *schwefels. Nickel* und *schwefels. Kali*. Beträchtliche Gasentwickelung, Niederschlag schwarz-grün, mit darunter befindlichem metallischem Absatz = 37·0 Proc. — Diese Resultate widersprechen den Angaben Becquerel's (1), daſs ein glänzend-weiſser Niederschlag mit schwach-gelbem Anflug aus einer Lösung von Nickelsulfat, in welcher ein Ueberschuſs von Säure mit Kali oder Natron neutralisirt, hervorgebracht werde.

Doppelsalz von Chlornickel und Chlorammonium.

J. Adams und J. M. Merrick (2) haben, wie schon früher Tupputi (3) und Hautz (4), ein Doppelsalz von Chlornickel und Chlorammonium darzustellen versucht. Durch Ausfällen einer Lösung von schwefels. Nickeloxydulammoniak mit der äquivalenten Menge Chlorbaryum, Filtriren und Verdampfen über Schwefelsäure wurden gelbe, sternförmig gruppirte Krystalle erhalten, deren Zusammensetzung nahezu durch die Formel $NiCl_8(NH_4)_4 +$ 7 HO ausgedrückt werden konnte. Durch Auflösen von zwei Atomen wasserfreien Chlornickels und einem Atom Chlorammonium wurden durch Verdampfen über Schwefelsäure gelbe tetraëdrische und grüne prismatische Krystalle erhalten. Letztere, von den gelben Krystallen mechanisch getrennt, führten zu der schon von Hautz aufgestellten Formel $NH_4Cl$, 2 NiCl + 12 HO.

(1) Elements d'Electro-Chemie 1864, 325. Vielleicht erklären sich diese abweichenden Resultate aus der Stärke des Stroms, der wie bekannt zur Herstellung eines zusammenhängenden metallischen Niederschlages nicht zu stark sein darf. *A. M.* — (2) Am. Chemist [2] **2**, 46. — (3) Ann. de Chim. **78**, 169. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 392.

Nickel und Kobalt. Atomgewicht.

R. H. Lee (1) hat neue Bestimmungen der Atomgewichte von Kobalt und Nickel geliefert. Die angewandten Methoden stimmten im Princip mit denen von Weselsky und von Sommaruga (2) überein. Lee stellte die *Kobaltocyanide von Strychnin und Brucin* durch Wechselzersetzung zwischen Kobaltidcyanbaryum und den schwefels. Salzen der Alkaloïde dar und bestimmte in diesen das Kobalt durch Glühen erst an der Luft, dann in Wasserstoffgas. Die gut krystallisirten Salze hatten die Zusammensetzung $Co_2Cy_{12}(C_{21}H_{22}N_2\Theta_2)_6H_6 + 8\,H_2\Theta$ und $Co_2Cy_{12}(C_{23}H_{26}N_2\Theta_4)_6H_6 + 20\,H_2\Theta$. Sechs Analysen des Strychninsalzes ergaben das Atomgewicht des Kobalts zwischen 58·76 und 59·36, im Mittel 59·05; sechs Analysen des Brucinsalzes ergaben es zwischen 58·76 und 59·41, im Mittel 59·15. Sechs Bestimmungen durch Glühen von Purpureokobaltchlorid im Wasserstoffstrom ergaben das Atomgewicht zwischen 58·05 und 59·11. — Die auf dieselbe Weise wie die Kobaltsalze erhaltenen Doppelcyanide von Nickel mit Strychnin und Brucin hatten die Formeln $Ni_3Cy_{12}(C_{23}H_{26}N_2\Theta_4)H_6 + 10\,H_2\Theta$ u. $Ni_3Cy_{12}(C_{21}H_{22}N_2\Theta_2)_6H_6 + 8\,H_2\Theta$. Sechs Analysen des Brucinsalzes ergaben das Atomgewicht des Nickels zwischen 57·79 und 58·20, im Mittel 57·98, sechs Analysen des Strychninsalzes zwischen 57·72 und 58·21, im Mittel 58·04.

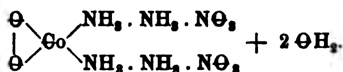
Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

W. Gibbs (3) hat Seine Untersuchungen über hexatomige Verbindungen des Kobalts fortgesetzt (4). Das früher von Geuther und Gibbs beschriebene wasserfreie salpetersaure Reseokobalt ist nach Gibbs Purpureokobaltsalz, dessen empirische Formel Er $\beta$ $(NH_3)$, $10Co_2(N\Theta_3)_6$ schreibt. Das von Geuther und Gibbs erwähnte Salz $5NH_3Co_2O_3$, $2NO_5 + 7HO$ ist ebenfalls ein Salz

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 789 (corr.); Zeitschr. Chem. 1871, 463; Sill. Am. J. [2] **2**, 44; Chem. News **24**, 235; Bull. soc. chim. [2] **16**, 253. — (2) Jahresber. f. 1866, 248. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 790; Bull. soc. chim. [2] **16**, 252. — (4) Jahresber. f. 1870, 347.

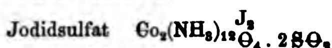
Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

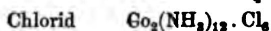
der $\beta$- oder Purpureokobaltreihe und hat die Formel $\beta 10 NH_3Co_2(N\Theta_3)_2 + 6 \Theta H_2$. Gibbs hat außerdem ein chroms. Purpureokobalt $\beta 10 NH_3Co_2\Theta(Cr\Theta_4)_2 + 6 \Theta H_2$, sowie ein saures Salz $\beta 10 NH_3Co_2(Cr_2\Theta_7)_3 + 5 \Theta H_2$ in orangerothen Schuppen erhalten. Ein früher von Fremy dargestelltes olivengrünes Salz hat Gibbs nach einer neuen Methode bereitet und ihm die Formel $Co\Theta_2 . (NH_3)_4(N\Theta_3)_2 + 2 \Theta H_2$ oder


$$\Theta_2 \rangle Co \langle {NH_2 . NH_3 . N\Theta_2 \atop NH_2 . NH_3 . N\Theta_2} + 2 \Theta H_2.$$

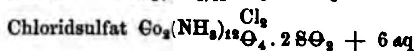
gegeben. — Durch Einwirkung von salpetrigs. Natrium auf sogenanntes saures schwefels. Purpureokobalt bei Gegenwart von etwas Salzsäure hat Gibbs einen Körper erhalten, welcher nach Ihm das erste Beispiel einer 12-atomigen oder vielmehr di-hexatomigen Kobaltverbindung bildet. Die Verbindung hat die Formel $10 NH_3Co_2Cl_3(N\Theta_3)_3 + 10 NH_3Co_2(N\Theta_3)_6$. Das Salz krystallisirt in schönen granatrothen Octaëdern, ist leicht löslich in Wasser und kann unverändert umkrystallisirt werden.

J. M. Krok (1) hat Derivate von Luteo- und Roseokobaltiakjodosulfaten dargestellt. Von den Luteosalzen wurden untersucht:

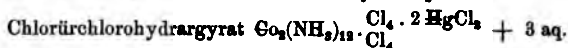

Jodidsulfat $Co_2(NH_3)_{12}{J_2 \atop \Theta_4} . 2 S\Theta_2$


Chlorid $Co_2(NH_3)_{12} . Cl_6$


Nitrat $Co_2(NH_3)_{12} . \Theta_6 . 6 N\Theta_2$


Chloridsulfat $Co_2(NH_3)_{12}{Cl_2 \atop \Theta_4} . 2 S\Theta_2 + 6 aq$

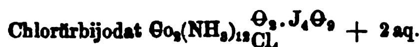

Sulfatchlorohydrargyrat $Co_2(NH_3)_{12}{Cl_4 . 2 HgCl_2 \atop \Theta_4 . 2 S\Theta_2}$


Chlorürchlorohydrargyrat $Co_2(NH_3)_{12} . {Cl_4 . 2 HgCl_2 \atop Cl_4} + 3 aq.$

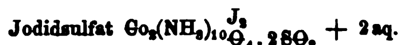

Sulfatchloroplatinat $Co_2(NH_3)_{12}{Cl_4 . PtCl_2 \atop \Theta_4 . 2 S\Theta_2}$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 711 (Corr.).

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

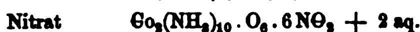


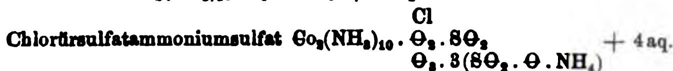
Eben so von den Roseosalzen :

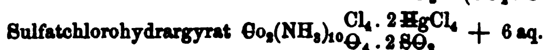






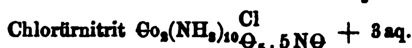












Von den Purpureosalzen wurden dargestellt :





Einwirkung von Jod auf Kobalttriamin.

Nach C. W. Blomstrand (1) erhält man durch Einwirkung von Jod auf Kobalttriamin Verbindungen von dem Typus des Roseo- und Luteokobaltiaks. Durch Vermischen von cyans. Kali und essigs. Kobaltoxydul erhielt Derselbe ferner (2) die Verbindung $\begin{matrix} KO.NC.NC.O \\ KO.NC.NC.O \end{matrix}Co$ in dunkel-lasurblauen quadratischen Krystallen. Dieses dem platocyans. Kali (cyans. Kaliumplatinoxydul) entsprechende Salz ist bei weitem beständiger als jenes und läfst sich ohne weitere Zersetzung umkrystallisiren.

Zink.

Nach folgenden Analysen (3) soll sich das amerikanische Zink durch eine gröfsere Reinheit von dem deutschen unterscheiden :

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 206. — (2) J. pr. Chem. [2] 3, 221. — (3) Am. Chemist [2] 1, 420.

| | Schlesien | Bleiberg | Lehigh | New-Jersey | La Salle |
|---|---|---|---|---|---|
| Zink | 97·471 | 98·054 | 99·982 | 99·976 | 99·378 |
| Blei | 2·393 | 1·563 | — | — | 0·503 |
| Cadmium | Spur | 0·282 | — | — | 0·078 |
| Eisen | 0·136 | 0·101 | 0·018 | 0·024 | 0·041. |

Bildung von Chlorzinkammon.

Nach E. Priwoznik (1) bilden sich in Leclanché's Braunsteinelementen schon nach fünftägigem nicht unterbrochenem Gebrauch glasglänzende Krystalle von Chlorzinkammon, welche sich nach der krystallographischen und chemischen Untersuchung als identisch mit dem schon früher von Marignac (2) erhaltenen Salze $ZnCl_2(NH_3)_2$ herausstellten. Der chemische Procefs, welcher in der Kette stattfindet, wird durch die Gleichung :



$$2\,NH_4Cl + Zn + 2\,MnO_2 = (2\,H_3N + ZnCl_2) + Mn_2O_3 + H_2O$$

dargestellt, wenn man annimmt, dafs Manganoxyd gebildet wird.

Indium. Atomgewicht.

D. Mendelejeff (3) bemerkt, dafs Er schon früher auf Grund der von Ihm nachgewiesenen Abhängigkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente von der Gröfse ihrer Atomgewichte vermuthet habe, dafs das Indium nicht das ihm zugeschriebene Atomgewicht haben könne. Diefs sei jetzt durch Bunsen's (4) Bestimmung der spec. Wärme (0·057) dieses Metalles bestätigt, so dafs das Indium in folgender Reihe seinen Platz habe :

| | Pb | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Atomgewicht | 106 | 108 | 112 | 113 | 118 | 122 | 125 | 127 |
| Spec. Gewicht | 11·7 | 10·5 | 8·6 | 7·2 | 7·2 | 6·7 | 6·2 | 4·9 |
| Höchstes salzbild. Oxyd | | $Ag_2O$ | $CdO$ | $In_2O_3$ | $SnO_2$ | $Sb_2O_5$ | | $I_2O_7$. |

Das Atomgewicht des *Urans* verdoppelt Er, so dafs $UCl_2$ dann $UCl_4$, das Oxyd $UO_3$ und das Oxydul $UO_2$ zusammengesetzt ist.

(1) Pogg. Ann. **143**, 467; Dingl. pol. J. **200**, 389. — (2) Ann. min. [5] **12**, 8. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. **16**, 45. — (4) Jahresber. f. 1870, 83.

Darstellung von Indiumoxyd.

K. J. **Bayer** (1) hat eine Methode zur Darstellung von reinem Indiumoxyd angegeben, welche darauf beruht, dafs die löslichen Indiumverbindungen durch saures schwefelsaures Natron beim Kochen vollständig gefällt werden, während die das Indium begleitenden Metalle gröfstentheils in Lösung bleiben. Man löst nach dieser Methode zuerst wie gewöhnlich Freiberger Zink in Salzsäure, so daß ein kleiner Theil des Metalls ungelöst zurückbleibt, auf welchem sich beim Digeriren in 24 bis 36 Stunden alles Indium niederschlägt. Die Metallmasse wird dann nach Abgiefsen der Chlorzinklösung von dem ungelösten Zink abgeschlämmt, einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, um gebildetes basisches Chlorzink zu lösen, und dann der Metallschlamm mit heifsem Wasser vollständig ausgewaschen. Letzterer wird dann mit Salpetersäure behandelt, die Flüssigkeit ohne Filtration mit Schwefelsäure im Ueberschufs versetzt, eingedampft, bis alle Salpetersäure verflüchtigt ist, abfiltrirt, der Niederschlag gut ausgewaschen und das grüngelbe Filtrat mit Ammoniak im grofsen Ueberschufs versetzt; Cu, Zn und Cd werden gelöst, während alles Indium und Eisen mit nur wenig Zn, Cd, Pb und Cu zurückbleibt. Diesen Niederschlag löst man nach gutem Auswaschen in der möglichst kleinsten Menge Salzsäure, versetzt mit saurem schwefels. Natron im Ueberschufs und kocht so lange, bis fast aller Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Alles Indium scheidet sich nun völlig frei von Cu, Zn, Cd und Fe als weifses, sehr feines krystallinisches Pulver aus. Dasselbe wird sofort abfiltrirt und mit heifsem Wasser ausgewaschen. War viel Eisen zugegen, so mufs in einer Atmosphäre von Kohlensäure filtrirt, oder noch einmal gelöst und mit saurem schwefligs. Natron gefällt werden, da sonst durch

(1) Ann. Chem. Pharm. **158**, 372; Zeitschr. Chem. 1871, 391; Bull. soc. chim. [2] **16**, 88.

Darstellung von Indiumoxyd. Einwirkung der Luft leicht etwas Eisenoxyd dem Niederschlage sich beimischt. Um etwa vorhandene geringe Mengen von schwefligs. Blei oder mit niedergerissenes Natron zu entfernen, löst man den Niederschlag in schwefliger Säure, filtrirt und kocht. Alles Indium schlägt sich dann, in dem Mafs als die schweflige Säure entweicht, völlig rein nieder. — Das so erhaltene Präparat bildete ein weifses, fein krystallinisches leichtes Pulver, aus der Auflösung in wässeriger schwefliger Säure erhält man durch allmäliges Verdunsten gröfsere, unter der Lupe erkennbare Krystalle. Säuren, selbst verdünnte, lösen es leicht unter Abgabe von schwefliger Säure. Die Analyse führte zu der Formel $2 In_2O_3 . 3 SO_2 + 8 HO$. Bei 100° C. verlor diefs Salz 3 Aeq. HO, bei weiterem Erhitzen aber keine weiteren bestimmten äquivalenten Mengen. Bei 280° fängt es an schweflige Säure auszugeben und bei Rothglühhitze bleibt nur noch ein durch reducirtes Indium grünlich-gelb gefärbtes Oxyd zurück. — Um ein dem schwefligs. Salz analoges salpetrigs. Salz zu erhalten, versetzte Bayer die Lösung des Chlorürs mit salpetrigs. Kali. In der Kälte blieb alles klar, beim Kochen aber fiel allmälig ein weifser Niederschlag, während salpetrige Säure entwich. Der Niederschlag erwies sich nach der Formel $In_2O_3$, $3 HO$ zusammengesetzt und zwar ward die Fällung so vollständig, dafs im Filtrat kein Indium mehr nachzuweisen war.

Kupfer. Krystallisirtes Messing. A. Bauer (1) theilt mit, dafs Ihm (vor etwa 30 Jahren) von Herrn A. v. Löwe eine Partie schön krystallisirtes Messing zugeschickt sei, welches sich angeblich zufällig in einer Fabrik gebildet hatte. Dasselbe führte bei der Analyse zu Zahlen, welche der Formel $Cu_3Zn$ entsprachen. Crookewitt (2) hat schon vor vielen Jahren mehrere

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 449; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 333; Zeitschr. Chem. 1871, 542; Dingl. pol. J. **200**, 285; Bull. soc. chim. [2] **16**, 78. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 393.

Legirungen des Zinks mit Kupfer studirt, allein keine derselben hatte die obige Zusammensetzung.

Verkupfern.

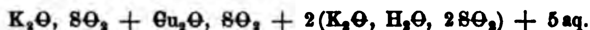
W. H. Walenn (1) theilt einige Beobachtungen über das Niederschlagen von Kupfer und Messing auf galvanischem Wege mit.

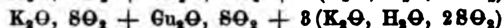
Künstliche Bildung von Azurit.

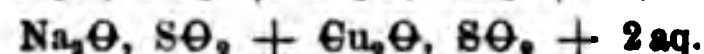
Nach F. Wibel und E. Tüngel (2) bildet sich beim Erhitzen von Marmorstückchen mit Kupfersulfatlösung in zugeschmolzenem Rohr auf 200° ein grünes Carbonat als Ueberzug und dann aus letzterem nach Monate langem Stehen an vielen Stellen ein intensiv blaues Carbonat, während gleichzeitig alles Wasser aus der Röhre verschwindet und zahlreiche Gypskrystalle sich bilden. Die äufseren Charaktere dieses blauen Carbonats stimmen so gut mit denen des natürlichen Azurits überein, dafs Wibel und Tüngel es für wahrscheinlich halten, der Azurit des Mineralreiches habe sich aus Malachit durch Aufnahme von Kohlensäure und Abgabe von Wasser nach Analogie des obigen Versuchs gebildet. — Die Vermuthung, der Azurit verdanke seine intensive Farbe einer Ammoniakverbindung, wurde dadurch widerlegt, dafs selbst in gröfseren Mengen (25 g) dieses Minerals sich kein Ammoniak nachweisen liefs.

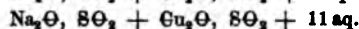
Kupfersulfite.

N. Svenssen (3) hat die Sulfite des Kupfers untersucht. Das gewöhnliche rothe Salz ist, wie schon Rammelsberg angegeben, nach der Formel $CuO . SO_2 + Cu_2O, SO_2 + 5 aq.$ zusammengesetzt. Das einfache Oxydulsalz von Rogojski (4) konnte nicht erhalten werden. Von Doppelsalzen wurden dargestellt :

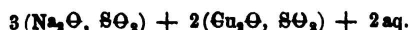

$K_2O, SO_2 + Cu_2O, SO_2 + 2(K_2O, H_2O, 2 SO_2) + 5 aq.$

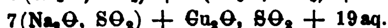

$K_2O, SO_2 + Cu_2O, SO_2 + 3(K_2O, H_2O, 2 SO_2)$


$Na_2O, SO_2 + Cu_2O, SO_2 + 2 aq.$


$Na_2O, SO_2 + Cu_2O, SO_2 + 11 aq.$

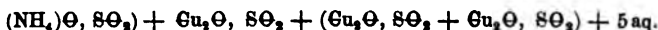
(1) Phil. Mag. [4] **41**, 41; vgl. auch Jahresber. f. 1870, 1108. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 188. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 713 (Corr.). — (4) Jahresber. f. 1851, 366.

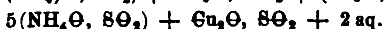

$3(Na_2\Theta, S\Theta_2) + 2(Cu_2\Theta, S\Theta_2) + 2aq.$


$7(Na_2\Theta, S\Theta_2) + Cu_2\Theta, S\Theta_2 + 19aq.$


$NH_4\Theta, S\Theta_2 + Cu_2\Theta, S\Theta_2$


$7(NH_4\Theta, S\Theta_2) + Cu_2\Theta, S\Theta_2 + 14aq.$


$(NH_4)\Theta, S\Theta_2) + Cu_2\Theta, S\Theta_2 + (Cu_2\Theta, S\Theta_2 + Cu_2\Theta, S\Theta_2) + 5aq.$


$5(NH_4\Theta, S\Theta_2) + Cu_2\Theta, S\Theta_2 + 2aq.$

In Bezug auf die rationellen Formeln, welche Svenssen für diese Verbindungen entwickelt, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

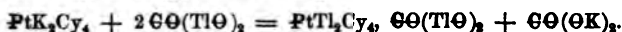
Blei. Bleilegirungen.

A. Bauer (1) giebt eine bessere Darstellungsmethode des früher (2) von Ihm dargestellten *Bleiplatins* PtPb an. Man schmilzt das Platin mit einem kleinen Ueberschufs von Blei unter einer Decke von Boraxglas zusammen, was leicht und unter Feuererscheinung geschieht, läfst hierauf den Tiegel mit dem Metallgemisch sehr langsam, etwa durch Umgeben mit heifser Asche erkalten und schlägt ihn dann entzwei. Man erhält so die Metallverbindung in Form einer sehr schön krystallinischen und vollkommen wismuthähnlichen röthlichen Masse, welche sich leicht pulvern läfst und durch Behandeln mit Essigsäure bei Luftzutritt leicht von dem kleinen Bleiüberschufs befreit werden kann. Die Dichte war jetzt = 15·736; es hatte also eine Contraction stattgefunden, da sich aus der Zusammensetzung die Dichte 14·89 berechnet. Durch Zusammenschmelzen dieses Bleiplatins mit noch einem Atomgewicht Blei ändert sich das Aussehen desselben wenig, dagegen erscheint es weifs und krystallinisch beim Schmelzen mit einem Platinüberschufs. — Gestützt auf diese Einwirkung des Bleis auf Platin hat Bauer noch einige andere Legirungen des ersteren untersucht. Es wurden zwei Gewichtstheile Blei geschmolzen, hierauf vorsichtig mit einem Gewichtstheil Quecksilber vermischt und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 449; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 333; Zeitschr. Chem. 1871, 542; Dingl. pol. J. **200**, 285; Bull. soc. chim. [2] **16**, 78. — (2) Jahresber. f. 1870, 360.

das entstandene Amalgam so lange der Einwirkung von Essigsäure und Kohlensäure ausgesetzt, als Bleiweifs und essigs. Blei gebildet wurde. Das zurückbleibende Product besafs nun die Zusammensetzung $Pb_2Hg_3$. Es ist fest, krystallinisch, körnig, weifs, ändert beim Aufbewahren an der Luft stellenweise seine Farbe ins bläulich-gelbe und zeigt bei 17° C. eine Dichte von 12·49. Hier ist keine Contraction eingetreten, da sich die Dichte zu 12·60 berechnet. Diefs stimmt mit den von Crookewitt (1) über ein aus gleichen Atomen von Quecksilber und Blei bestehendes Amalgam gemachten Angaben überein. — Beim Erhitzen von 1 Thl. Blei mit etwas mehr als 1 Thl. *Palladiumblech* trat leicht und unter sehr lebhafter Feuererscheinung Verbindung ein. Die erhaltene schön krystallinische, spröde, grauweifse Legirung wurde dann in derselben Weise so lange mit Kohlensäure und Essigsäure behandelt, bis auch Palladium mit in Lösung ging. Dann zeigte der Rückstand die Zusammensetzung $Pd_3Pb$. Diese Verbindung stellt ein krystallinisches stahlgraues Pulver dar, ist schwer schmelzbar und zeigt ein spec. Gew. von 11·225 (ber. 11·65). Dasselbe ist nicht im Stande Wasserstoff aufzunehmen. — Mit Gold und Silber konnten keine Bleilegirungen von bestimmter Zusammensetzung erhalten werden. Bleilegirungen.

R. J. Friswell (2) hat ein neues Thalliumdoppelsalz von der Zusammensetzung $PtTl_2Cy_4C\Theta(Tl\Theta)_2$ dargestellt. Er erhielt es durch Vermischen heifser Lösungen von Platincyankalium $PtK_2Cy_4$, $3(\Theta H_2)$ (4·334 g) und Thalliumcarbonat (9·360 g), wobei folgende Reaction stattfand : Thallium. Thalliumdoppelsalz.



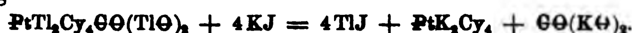
$$PtK_2Cy_4 + 2C\Theta(Tl\Theta)_2 = PtTl_2Cy_4, C\Theta(Tl\Theta)_2 + C\Theta(\Theta K)_2.$$

Auch durch Vermischen von 7·094 g Platincyanthallium

(1) Jahresber. f. 1848 u. 1848, 398. — (2) Chem. Soc. J. [2] **9**, 461; Ann. Chem. Pharm. **159**, 383; Zeitschr. Chem. 1871, 414; Chem. News **23**, 249; Bull. soc. chim. [2] **16**, 87.

Thalliumdoppelsalz.

mit 4·680 g Thalliumcarbonat konnte diefs Salz durch einfache Verbindung erhalten werden. Ebenso durch Vermischen von 4·384 g Platincyanbaryum mit 9·360 g Thalliumcarbonat. Das Salz bildet rechtwinkelige Prismen, welche im durchfallenden Lichte prachtvoll carmoisinroth erscheinen, während ihre reflectirte Farbe ein intensives Bronzegrün von stark metallischem Glanze ist. Das Salz ist schwer löslich in heifsem, unlöslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung ist absolut farblos; sie scheidet beim Erkalten das Salz nicht wieder ab, wenn sie nicht sehr concentrirt ist; sie setzt jedoch weifse Krystalle ab, die entweder ein Hydrat oder blofs eine Mischung der beiden gleichzeitig abgeschiedenen Bestandtheile sind. Zum Umkrystallisiren bedient man sich am besten einer heifsen wässerigen Lösung von Thalliumcarbonat, welche so verdünnt ist, dafs sie beim Erkalten nichts ausscheidet. Absorptionsbänder zeigte die wässerige Lösung nicht. Mit warmer Salpetersäure entwickelt das Salz unter Aufbrausen Kohlensäure und hinterläfst einen rothen Rückstand von Thalliumplatinocyanid. Durch Jodkalium wurde es in folgender Weise zersetzt :



$$PtTl_2Cy_4 ƟΘ(TlΘ)_2 + 4 KJ = 4 TlJ + PtK_2Cy_4 + ƟΘ(KΘ)_2.$$

Da die Krystallform dieser Verbindung total verschieden von derjenigen des Thalliumcarbonats und des Thalliumplatinocyanids ist (welche beide dem rhombischen System angehören), so hält es Friswell für wahrscheinlich, dafs diefs Salz nicht eigentlich ein Doppelsalz d. h. blofse molekulare Verbindung der beiden Componenten, sondern ein Körper complicirterer Natur ist.

Titan und Zinn. Aus Phosphorsalz und Borax krystallisirte Titan- und Zinnverbindungen.

A. Knop (1) hat die Versuche von G. Rose (2) über die Darstellung krystallisirter Körper vermittelst des Löthrohrs im gröfseren Mafsstabe mit einem Perrot'schen

(1) Ann. Chem. Pharm. **157**, 363; Zeitschr. Chem. 1871, 216; Bull. soc. chim. [2] **15**, 190 und Ann. Chem. Pharm. **159**, 36; Zeitschr. Chem. 1871, 397. — (2) Jahresber. f. 1867, 7.

Aus Phosphorsalz und Borax krystallisirte Titan- und Zinnverbindungen.

Gasschmelzofen wiederholt. Titansäure ist aus Boraxschmelze leicht und schön krystallisirt zu erhalten. Die Krystalle stellen sich dar theils als wohlgebildete Combinationen $\infty P . P$, theils in Gestalt langer feiner Prismen (Sagenitform) oder knieförmiger Zwillinge. Titansäure aus Phosphorsalzschmelze krystallisirt soll nach G. Rose tafelförmige Krystalle geben, welche Er (Rose) als dem Anatas angehörig betrachtet. Um zu entscheiden ob letzteres wirklich der Fall, stellte sich Knop eine Quantität von 10 g dieses Körpers dar; die gröfsesten der Krystalle hatten etwa $^1/_3$ mm Seitenlänge, sie waren von honig-gelber Farbe, durchsichtig und von glasartigem Demantglanz. Wurden dieselben auf eine ebene Unterlage gestreut, so zeigten sie auch bei wiederholten Versuchen stets ausgezeichnete Polarisationsfarben bei gekreuztem Nikol. Diefs sprach sehr zu Ungunsten des quadratischen Systems und deutet mit grofser Wahrscheinlichkeit auf das rhombische. Das spec. Gewicht dieser Krystalle ergab sich zu 2·9, während Anatas ein solches von 3·890 bis 3·972 besitzt. Die Analyse ergab denn auch, dafs die Krystalle nicht reine Titansäure, also auch nicht Anatas waren, sondern eine Zusammensetzung nach der Formel $3 TiO_2, P_2O_5 [= (PO_4)_2(TiO)_3]$ besafsen. Nach diesem Resultate schien es Knop von Interesse, auch die von G. Wunder (1) beschriebenen, auf ähnliche Weise wie die entsprechenden Titanverbindungen erhaltenen Zinn- und Zirkonverbindungen zu studiren. Die in Phosphorsalzschmelze erzeugten Krystalle, wie sie sich nach etwa 2 Stunden bei einer der Weifsgluth nahen Temperatur gebildet hatten, wurden vermittelst Salz- oder Schwefelsäure von der Schmelze getrennt, durch Aufschwemmen und Abgiefsen dann ein flockiger, scheinbar amorpher Antheil von dem mehlig-krystallinischen Rückstand getrennt und dieser durch einen mechanischen Auf-

(1) Jahresber. f. 1870, 359.

Aus Phosphorsalz und Borax krystallisirte Titan- und Zinnverbindungen.

bereitungsprocefs in Partien von verschiedenem Korn zerlegt. Der gröbste Rückstand diente zur Bestimmung der Form und der optischen Eigenschaften, der von feinerem Korn zur Bestimmung des spec. Gewichts und zur Analyse. Die Krystallformen waren bei allen Graden der Feinheit rechtwinkelige Parallelopipede, welche mit mehr oder minder grofser Deutlichkeit auf das polarisirte Licht wirkten. Bei der Zinnverbindung, welche durch einen bedeutenden Zusatz von Zinnsäure zu Phosphorsalz entstanden war, wurden dagegen auffallend grofse Krystalle, welche mit der spitzen Pyramide des Anatases übereinstimmten, erhalten. Dieselben sind wahrscheinlich identisch mit der von G. Wunder aus einer Auflösung von Zinnsäure in einem Gemisch von Phosphorsalz und Borax dargestellten. Die mikrogoniometrische Messung ergab bei der pyramidalen Form einen Basiswinkel der quadratischen Pyramide, welcher sich dem von 136°36′ hinreichend näherte. Die Gröfse dieser Krystalle war eine viel bedeutendere als die der auf andere Weise erhaltenen parallelopipedischen Formen, indem ihre Hauptaxenlänge bis zu $^1/_{10}$ mm betrug, während die Seitenlänge der cubischen nur $^1/_{350}$ mm erreichte. Die Pyramiden waren durchscheinend, weifs und rauh-flächig und zu Gruppen verwachsen, während die cubischen Formen farblos, durchsichtig und glatt-flächig erschienen. Das spec. Gewicht der Pyramiden wurde zu 3·98 und 3·87, das der Cuben zu 3·61 bestimmt. Die chemische Analyse ergab bei den Formen keine übereinstimmenden Resultate; sie enthielten beide Zinnsäure und Phosphorsäure und bei der pyramidalen Form wurde aufserdem noch 7·63 Proc. Natron nachgewiesen. Die Verbindungen waren also wahrscheinlich noch verunreinigt und wurden deshalb mit sogenannter Eisphosphorsäure einige Zeit bei höherer Temperatur im Flusse erhalten. Unter dem Mikroskop zeigten sich die Krystalle dann angegriffen; ihre Enden und Kanten waren abgerundet. Die Analyse ergab nun für die pyramidale Form die Zu-

Aus Phosphorsalz und Borax krystallisirte Titan- und Zinnverbindungen.

sammensetzung der zweibasisch-phosphorsauren Zinnsäure $2SnΘ_2$, $P_2Θ_5$, für die cubische Form die der einbasisch-phosphors. Zinnsäure $SnΘ_2$, $P_2Θ_5$. Wahrscheinlich war in den ursprünglichen Krystallen auch noch dreibasisch-phosphors. Zinnsäure enthalten. Aehnliche Resultate wurden beim Auflösen von Zirkonerde und Norerde in Phosphorsalzschmelze erhalten. Diese Erden waren aus Zirkonkrystallen, welche aus Nord-Carolina in Nord-Amerika stammten, nach der Methode von Wöhler erhalten. In Bezug auf die *Norerde* bemerkt Knop, dafs es Ihm im Verlauf der Untersuchung nicht gelungen sei, eine wesentliche Verschiedenheit von der Zirkonerde zu constatiren, aber ebensowenig könne Er behaupten, dafs durch die von Ihm angewandten Methoden eine Identität beider Erden bewiesen sei. — *Niobsäure* löste sich in Phosphorsalzschmelze ebenfalls reichlich auf; es gelang aber nicht, Krystalle aus letzterer zu erhalten. — Die Krystallisationen aus Boraxschmelze erwiesen sich sämmtlich als Oxyde. Im Perrot-schen Ofen wurden wegen der grofsen Gleichförmigkeit der Temperatur die Krystalle ihren absoluten Dimensionen nach nur sehr klein erhalten. Es wurde deshalb so verfahren, dafs bei gleichmäfsiger Temperatur vor der Gebläselampe geschmolzenes Phosphorsalz mit dem betreffenden Oxyde gesättigt und dann nur die eine, rechte oder linke Seite des Tiegels mit Inhalt erhitzt wurde. Durch die entstehenden kreisenden Strömungen wachsen dabei die auf der kälteren Seite abgesetzten Krystallisationen, so dafs auf diese Weise Krystalle von vortrefflicher Ausbildung erhalten werden. Die Eigenschaften der so krystallisirten Zinnsäure stimmten mit den von G. Wunder beschriebenen völlig überein. Die Angabe Wunder's, dafs aus einem Gemisch von Phosphorsalz und Borax bei überschüssigem Borax die Zinnsäure in Rutilform, bei überschüssigem Phosphorsalz in Anatasform oder cubischen Formen krystallisirt, findet in der Bildung der beschriebenen phosphorsauren Zinnsäuren ihre Erklärung. Diese Phos-

Aus Phosphorsalz und Borax krystallisirte Titan- und Zinnverbindungen.

phate werden also durch überschüssigen Borax zersetzt. Zirkonsäurephosphat blieb durch Schmelzen mit Borax unverändert, Norerdephosphat dagegen wurde theilweise zersetzt. Diese Verschiedenheit der beiden Erden kann jedoch dadurch bedingt sein, dafs das Norerdephosphat aus einem Gemenge von metaphosphors. und einem mehrbasischen Salze, welches letzteres vielleicht amorph, gemengt gewesen ist, und dafs dieses in ein weniger basisches Salz und in Oxyd zerlegt wird, während solche Verhältnisse bei dem Zirkonerdephosphat nicht obwalteten. — *Zirkonsäure* aus Boraxschmelze krystallisirt bildete sehr schön ausgebildete und verhältnifsmäfsig grofse, wasserhelle und flächenreiche Krystalle, welche auf den ersten Blick den Eindruck rhombischer Schwerspathcombinationen machten. Deutlich erkennbar waren: ein Hauptprisma, ein der Hauptaxe paralleles Pinakoïd und zwei Domen. Das auf dem verticalen Pinakoïd normale Doma bildete einen Winkel von 90°. In der Richtung normal zu dem Pinakoïd zeigte sich eine ausgezeichnete farbige Polarisation. Diese rhombische Combination ist auch dem Brookit eigenthümlich. Das spec. Gew. war = 5·42. — Die *Norerdekrystalle* zeigten ohne Weiteres auffallende Verschiedenheiten von denen der Zirkonerde. Sie erschienen als kurze und dicke quadratische Prismen mit pyramidaler Zuspitzung. Bei verschiedenen Individuen aber waren Flächencomplexe anderer Art zu bemerken. Ihr spec. Gew. war = 5·52. Es könnte scheinen, als ob diese Verhältnisse einen Unterschied beider Erden bedingten, allein die mikroskopische Beobachtung zeigte, dafs diefs eine Täuschung ist. Taucht man in die geschmolzene Boraxmasse das Oehr eines Platindrahtes, so bleibt in diesem eine Haut hängen, in welche die betreffenden Krystalle eingebettet erscheinen. Hier treten die Krystallisationen von Zirkonsäure und Norerde in ganz gleicher Weise auf. Sie sind rechtwinkelige Systeme von Wachsthumsformen, deren Balken von vierseitig prismatischer Form und scheinbarer Rechtwinkeligkeit

sich nach drei Richtungen unter 90° vershiedenwerthig verhalten. — Die Niobsäure erhielt Knop in Krystallformen, nach welchen es wahrscheinlich ist, dafs dieselbe dem regulären System angehöre. Das optische Verhalten widerspricht dem, denn die Substans wirkt entschieden auf das polarisirte Licht. Ob aber dieses hier für die Entscheidung des Krystallsystems mafsgebend gehalten werden kann, läfst Knop dahingestellt sein, da das trigonale Wachsthum der Würfel bei Niobsäure Lamellensysteme erzeugen kann, wie sie bei Chlorkalium in so eleganter Weise beobachtet werden können.

Aus Phosphorsalz und Borax krystallisirte Titan und Zinnverbindungen.

G. Wunder (1) hat sich durch diese Mittheilung Knop's veranlafst gesehen, Seine früheren Versuche (2) zu wiederholen. In der sehr exact ausgeführten Untersuchung gelangt Derselbe zu folgenden Resultaten: Die aus schmelzendem Borax krystallisirende Zinnverbindung stellte sich, wie zu erwarten, bei der Analyse als aus Zinnsäurekrystallen bestehend heraus; die aus einem Gemenge von Phosphorsalz und Boraxschmelze erhaltenen Verbindungen waren dagegen phosphors. Zinnnatriumsalze. Es bilden sich so, wie auch Knop gefunden, zweierlei Krystallformen, tetragonale Pyramiden und wenig von dem Würfel abweichende Rhomboëder. Erstere bildeten sich vorzugsweise dann, wenn die Zinnsäure in möglichst gröfserer Menge verwendet wurde und somit ein längeres und stärkeres Erhitzen erforderlich war, um sie vollständig in Lösung überzuführen. Nun ist es aber nach früheren Untersuchungen von Wunder sehr wahrscheinlich, dafs durch diesen vermehrten Zusatz von Zinnsäure die Tendenz der Phosphorsalzschmelze (besonders bei Boraxzusatz), in Pyro- und $\beta$-phosphat übergeführt zu werden, erhöht wird. Hiernach war zu schliefsen, dafs die Entstehung der Pyramiden durch das Vorhandensein einer reichlicheren

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 339. — (2) Jahresber. f. 1870, 359.

Aus Phosphorsalz und Borax krystallisirte Titan- und Zinnverbindungen.

Menge von basisch γ-phosphors. Natron in der Schmelze bedingt sei. In der That bildeten sich auch in der Schmelze, welche die rhomboëdrischen Krystalle lieferte, nach Zusatz von etwas basisch γ-phosphors. Natron sofort die tetragonalen Pyramiden. Umgekehrt konnten statt der Pyramiden durch Zusatz von glasiger Phosphorsäure oder metaphosphors. Natron nur Rhomboëder erhalten werden. Um bei der Analyse völlig reine Substanz zu haben, erhielt Wunder nach erfolgter anscheinend klarer Auflösung des Metalloxyds in dem Glasfluſs letzteren noch einige Zeit bei ziemlich hoher Temperatur bei ruhigem Stehen im Fluſs, so daſs etwa ungelöstes Oxyd sich zu Boden setzen konnte. Hiernach wurde nur der obere Theil der Schmelze völlig klar in einen anderen Platintiegel übergegossen und in diesem die Krystallisation bei erniedrigter Temperatur eingeleitet. Ferner wurden zur Analyse nur gröſsere Krystalle verwendet, von deren einheitlichen Formen Wunder sich durch das Mikroskop überzeugt hatte. Es ergab sich so, daſs die Zusammensetzung der Rhomboëder $Sn_2Na(PO_4)_3$ die der Pyramiden $SnNa_2(PO_4)_2$ war. Die Ueberführung der einen Form in die andere wird durch die Formel

$$Sn_2Na(PO_4)_3 + Na_3PO_4 = 2[SnNa_2(PO_4)_2]$$

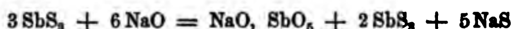
repräsentirt.

Auch die von A. Knop als phosphors. Titansäure bezeichnete Verbindung war ein natriumhaltiges Salz und ganz entsprechend dem rhombischen Zinnsalz zusammengesetzt : $Ti_2Na(PO_4)_3$. Die Krystalle sind keine Würfel, sondern Rhomboëder, deren Begrenzungsflächen allerdings nur wenig vom Quadrat abweichen. Eine Winkelbestimmung der Kanten der drei um den Krystall zu legenden Zonen ergab :

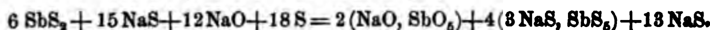
| | | | |
|---|---|---|---|
| In der ersten Zone | 91° 44·5′ | und | 88° 15·5′ |
| „ „ zweiten „ | 91° 44·5′ | „ | 88° 15·9′ |
| „ „ dritten „ | 91° 35·2′ | „ | 88° 24·8′ |

Versuche, die Verbindung $TiNa_2(PO_4)_2$ durch Zusatz von basischem Natriumphosphat zu der betreffenden Schmelze darzustellen, führten zu negativem Resultate.

**Antimon. Aequivalentgewicht.** B. Unger (1) hat eine ausführliche Abhandlung über verschiedene Antimonverbindungen geliefert. Zuerst bestimmte Er das Aequivalentgewicht des Antimons durch eine Analyse des Schlippe'schen Salzes; dasselbe ergab sich zu 119·76. **Crocus Antimonii.** Der Crocus Antimonii, der gelbe Körper, welcher sich gleich zu Anfang durch Einwirkung von caustischer Lauge auf Dreifach-Schwefelantimon bildet, hat nach Ihm, gewaschen und getrocknet, die Zusammensetzung $3(SbS_3, HO) + 6(KO, SbO_3) + 2SbO_3$. Er läfst es jedoch dahin gestellt, ob nicht Crocus von verschiedenen Darstellungen in ihrer Zusammensetzung etwas von einander abweichen. **Schlippe'sches Salz.** Der Vorgang bei der Bildung des Schlippe'schen Salzes ist nach Unger durch die Gleichungen dargestellt :



$$3\,SbS_3 + 6\,NaO = NaO, SbO_5 + 2\,SbS_2 + 5\,NaS$$



$$6\,SbS_2 + 15\,NaS + 12\,NaO + 18\,S = 2(NaO, SbO_5) + 4(3\,NaS, SbS_5) + 13\,NaS.$$

Das hierbei (auch schon von anderen Chemikern) angenommene Zweifach-Schwefelantimon konnte nicht isolirt werden. Die Ausbeute an Schlippe'schem Salz ist in Wirklichkeit deshalb gröfser und die Menge des Schwefelnatriums geringer, weil letzteres auf das antimons. Natron unter Bildung von Schlippe'schem Salz einwirkt :



$$8\,NaS + NaO, SbO_5 = 6\,NaO + 3\,NaS, SbS_5.$$

Die aus diesen Gleichungen berechneten Mengen von $SbS_3$, NaO und S stimmen annähernd mit Hager's Vorschrift unter Annahme von 75-procentigem Spiefsglanz überein :

| | Hager | Theorie |
|---|---|---|
| $SbS_3$ | 36·0 Thl. | 36·0 Thl. |
| NaO | 16·35 „ | 22·14 „ |
| S | 9·0 „ | 11·8 „ |

Aus roher Schlippe'scher Lauge, welche viel unterschwefligs. Natron enthält, scheidet sich gern ein Salz in

(1) Arch. Pharm. [2] **147**, 193 und **148**, 1.

grofsen Krystallen aus, welches aus Natriumsulfantimoniat und unterschwefligs. Natron besteht. Dasselbe hat nach Unger die Zusammensetzung: $3 NaS, SbS_5 + 2(NaO, S_2O_2) + 40 HO$. Die Krystalle bestehen aus sechsseitigen ziemlich spitzen Pyramiden mit Scheitelwinkeln von 14° über die Flächen gemessen; das System scheint das rhombische zu sein. Die Verbindung ist schwach gefärbt, etwa wie Chlorgas, verwittert nicht eben rasch und läfst sich durch Umkrystallisiren völlig in seine Componenten zerlegen.

Verunreinigung von Schwefelantimon.

R. Mirus (1) macht darauf aufmerksam, dafs das rohe Schwefelantimon mitunter 10 bis 15 Proc. Quarz enthält.

Antimonchlorür.

Rieckher (2) stellt auf die Weise Antimonchlorür dar, dafs Er Antimonmetall mit dem doppelten Gewichte von Eisenoxyd und dem zehnfachen roher Salzsäure in einer Retorte so erhitzt, dafs die Erhitzung nur von der Wand der Retorte statthat. Der etwaige Arsengehalt des Antimons geht bei mehrstündigem anhaltendem Kochen in die Vorlage über.

Antimonoxychlorür.

A. Sabanajew (3) hat theilweis in Gemeinschaft mit Bogomolow die Einwirkung des Wassers auf Antimonchlorür studirt. Dasselbe wurde mit je 3, 4, 5 Mol. Wasser übergossen und dann einige Wochen bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die Gemenge mit bis zu 9 Mol. $H_2\Theta$ gaben kleine glänzende Krystalle, eben solche mit 9 und 10 Mol. Wasser enthielten einige Krystalle in der amorphen Masse vertheilt, darüber hinaus blieben die Niederschläge selbst nach Monaten noch amorph. Die trockenen Niederschläge wurden mit Schwefelkohlenstoff oder Aether gewaschen, worin sich Antimonchlorür leicht löst, ohne dafs das Oxychlorid angegriffen wird. So gereinigt zeigten alle Niederschläge, selbst die

(1) Arch. Pharm. [2] **146**, 4. — (2) N. Jahrb. Pharm. **36**, 1. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 204; Bull. soc. chim. [2] **16**, 79.

amorphen, erhalten durch Zusatz von 3 bis 4 Mol. Wasser (etwa die 4 fache Gewichtswenge) zu 1 Mol. $SbCl_3$, genau die Zusammensetzung $Sb\Theta Cl$. Die zum Antimonchlorür zugesetzte Wassermenge wurde nun vergröfsert und die erhaltenen Niederschläge wie oben behandelt. Alle Niederschläge bereitet durch Zusatz von 5 bis 50 Th. Wasser auf 1 Th. $SbCl_3$ entsprachen der Formel $Sb_4Cl_2\Theta_5 = Sb_2\Theta_3, 2\,Sb\Theta Cl$; diese waren amorph, wandelten sich aber allmälig in seideglänzende Nadeln um. Durch gröfseren Wasserzusatz sank der Chlorgehalt des Niederschlags noch mehr, so dafs z. B. bei der 100 fachen Menge Wasser derselbe nur noch 5·65 Proc. betrug. Das Antimonchlorür völlig in antimonige Säure zu verwandeln gelingt nur durch anhaltendes Kochen mit stets erneuertem Wasser. — Das Antimonoxychlorür $Sb\Theta Cl$ existirt in zwei Formen, der amorphen und krystallinischen. Die Krystalle sind rhomboëdrisch, mit häufigen Abstumpfungen an den scharfen Ecken. Die Verbindung ist unlöslich in Alkohol und Aether, aber löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Im Röhrchen erhitzt entwickelt sie Antimonchlorür und hinterläfst $Sb_4Cl_2\Theta_5$. Man stellt das krystallisirte Antimonoxychlorid am zweckmäfsigsten so dar, dafs man 10 Th. festes Antimonchlorid mit 17 Th. Wasser mengt einige Tage stehen läfst, bis der Niederschlag völlig krystallinisch geworden, filtrirt, abprefst und mit Aether wäscht. Das amorphe Oxychlorid gewinnt man am besten durch Versetzen von Antimonchlorür mit der dreifachen Wassermenge, Filtriren des käsigen Niederschlags nach Bunsen, Trocknen über Schwefelsäure und Waschen mit Aether. Das Oxychlorid $Sb_4\Theta_5Cl_2$ krystallisirt verschieden je nach der Temperatur bei der Darstellung. Arbeitet man in der Kälte, so nimmt man die 30 fache Menge Wasser, arbeitet man in der Wärme, so wendet man das 3 fache Gewicht vom Wasser an und läfst das Gemenge einige Stunden bei 60 bis 70° stehen. Die Krystalle in der Kälte erhalten, bilden seideglänzende schiefe Prismen mit Abstumpfungen

Antimonoxychlorür.

Antimonoxychlorür. an den Ecken, die Krystalle aus warmer Flüssigkeit sind schwach grau und zeigen ziemlich complicirte Combinationen, die an jene der Soda erinnern. Durch Erhitzen der Krystalle der ersteren Art gehen sie unter Verknistern in jene der zweiten Art über. — Durch Auflösen von $Sb_2\Theta_3$ in $SbCl_3$ will R. Schneider (1) ein besonderes Oxychlorid erhalten haben; dasselbe ist nach Sabanajeff nur ein Gemenge, indem Alkohol $SbCl_3$ daraus auszieht und $Sb_4\Theta_5Cl_2$ hinterläfst. (Diefs hatte übrigens auch schon Schneider angegeben.)

W. C. Williams (2) hat durch Einwirkung von siedendem Wasser auf Antimonchlorür einen Körper von der Zusammensetzung $10 Sb_4Cl_2\Theta_5 + SbCl_3$ erhalten. Die eben erwähnte Verbindung Schneider's $7 SbCl_3, Sb\Theta Cl$ hat nach Williams die Formel $Sb_{16}\Theta Cl_{46}$.

Schwefels. Antimonoxyd. C. Schultz-Sellack (3) giebt an, dafs Er das neutrale schwefels. Antimonoxyd $Sb_2(S\Theta_4)_3$ durch Abdampfen der Lösung von Antimonoxyd in mäfsig concentrirter Schwefelsäure in langen seideglänzenden Nadeln erhalten habe. An trockener Luft bleibt das Salz unverändert, von Wasser wird es zersetzt; beim Glühen entweicht Schwefelsäureanhydrid.

Antimonsäurehydrate. A. Geuther (4) hat eine Untersuchung über die Zusammensetzung des Antimonsäurehydrats mitgetheilt. Dasselbe war aus der Lösung des Kaliumantimoniats durch Salpetersäure abgeschieden und mit kaltem Wasser so lange gewaschen, als dasselbe noch saure Reaction zeigte und darauf bei gewöhnlicher Zimmertemperatur während eines Sommerhalbjahres an der Luft trocknen gelassen. Die Analyse desselben ergab: 1) dafs das völlig lufttrockene Hydrat weder Perhydroxy- noch Monhydroxysäure, sondern Trihydroxyantimonsäure ist; 2) dafs aus dieser Säure beim

(1) Jahresber. f. 1859, 190. — (2) Chem. News **24**, 225. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 13. — (4) Jenaische Zeitschr. f. Med u. Naturw. **7**, 121; J. pr. Chem. [2] **4**, 438.

Erhitzen bis auf 175° so viel Wasser weggeht, dafs Monhydroxysäure übrig bleibt; 3) dafs beim Erhitzen auf 275° daraus gelbes $Sb_2\Theta_5$ wird, welches bei 300° unter Sauerstoffgasentwickelung weifs zu werden und in $Sb_2\Theta_4$ überzugehen anfängt.

Antimonoxychloride. W. C. Williams (1) hat durch Erhitzen von 1 Mol. Antimonsäureanhydrid (2) mit 3 Mol. Antimonpentachlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 140° zwei Antimonoxychloride $Sb_3Cl_{13}\Theta$ und $Sb_3Cl_7\Theta_4$ dargestellt. Das erste bildet auf einer porösen Platte über caustischer Soda im Vacuum getrocknet eine völlig weifse krystallinische Masse, welche so schnell Feuchtigkeit anzieht, dafs sie 5 Minuten der Luft ausgesetzt völlig zerflossen ist. Dieselbe ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Weinsäurelösung und leicht zersetzbar durch Wasser. Die Verbindung schmilzt bei 85° C. Bis zum Sieden erhitzt entwickelt sich Chlor, während 5- und 3fach Antimonchlorid überdestillirt und Antimonsäureanhydrid zurückbleibt. Das andere Oxychlorid, welches sich gleichzeitig mit dem vorhergehenden bildet, läfst sich wegen des höheren Schmelzpunktes 97,5° C. von letzteren durch Erwärmen des Rohres in 85 bis 90° heifsem Wasser und Abgiefsen des flüssigen trennen. Es bildet gelbliche Krystalle.

Wismuth. Schwefels. Wismuthoxyd. Nach C. Schultz-Sellack (3) kann das neutrale Salz $Bi_2(S\Theta_4)_3$ leicht durch Abdampfen einer Lösung von Wismuthoxyd in mäfsig concentrirter Schwefelsäure erhalten werden. Es bildet feine Nadeln, welche sich nahe bis zum Glühen ohne Zersetzung erhitzen lassen.

Nach A. Leist (4) bildet sich durch Auflösen von

(1) Chem. News 24, 224. — (2) Dasselbe mufs durch Zersetzung des Antimonpentachlorids mit Wasser, nicht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Antimon dargestellt sein. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 13. — (4) Ann. Chem. Pharm. 160, 29; Zeitschr. Chem. 1871, 566; Bull. soc. chim. [2] 16, 252.

Schwefels. Wismuthoxyd. Wismuthoxyd in verdünnter Schwefelsäure kein neutrales Salz, wie Schultz-Sellack angegeben, sondern ein saures schwefels. Wismuthoxyd $Bi_2\Theta_3, 4S\Theta_3 + 7H_2\Theta$ (oder $+ 9H_2\Theta$, je nach der Concentration der Schwefelsäure, aus welcher das Salz auskrystallisirte) $= BiH(S\Theta_4)_2 + 3H_2\Theta$, und ein basisches $Bi_2\Theta_3, 2S\Theta_3 + 2H_2\Theta$, welches nur 1 Mol. Wasser weniger enthält, als ein früher von W. Heintz (1) dargestelltes Salz. Das saure Salz wird erhalten, wenn man Wismuthoxyd in mäſsig verdünnte Schwefelsäure (1 Th. $S\Theta_4H_2$ auf 2 bis 3 Th. $H_2\Theta$) löst, den bald darauf ausgeschiedenen Niederschlag von basischem Wismuthoxyd wieder mit viel Schwefelsäure in Lösung bringt (auf 15 g Oxyd etwa 1 Pfund concentrirter Säure), filtrirt und abdampft. Es scheiden sich dann lange glänzende Nadeln der genannten Verbindung aus, welche durch Ausbreiten auf einem Ziegelstein und Abpressen mit Flieſspapier von anhängender Mutterlauge befreit werden. In Wasser ist das Salz unlöslich, löslich aber in Säuren, besonders in Salzsäure und Salpetersäure. Wurde es mehrere Tage lang mit heiſsem Wasser gewaschen und dann, obgleich das Wasser noch immer Schwefelsäurereaction zeigte, acht Tage vorsichtig zwischen Flieſspapier getrocknet, so ging es in ein Salz von der Zusammensetzung $4Bi_2\Theta_3, 3S\Theta_3 + 15H_2\Theta$ über. Das basische Salz erhält man durch Lösen von Wismuthoxyd in der wie oben verdünnten Schwefelsäure, Abfiltriren vom ausgeschiedenen Salz und Eindampfen. Die Krystalle sind ebenfalls nadelförmig, jedoch nicht so lang als die des sauren Salzes.

Ammoniakgehalt von Mag. bismuth. Nach Biermann (2) enthält das officinelle *Magisterium bismuthi* mitunter Ammoniak, wahrscheinlich daher rührend, daſs der Fabrikant, um seine Ausbeute zu vermehren, das nach Ausfällung des basischen Salzes noch in Lösung bleibende saure Salz noch durch Ammoniak fällte.

(1) Berzelius' Jahresber. f. 1846, 285. — (2) Arch. Pharm. [2] **146**, 6.

Uran. Aufarbeitung von Uranrückständen.

W. Jani (1) schlägt ein anderes als das übliche Verfahren zur Aufarbeitung von Uranrückständen vor, welches nach Ihm mühelos, einfach und billig ist und als Endproduct reines Uranoxydnatron liefert. Im Princip besteht es darin, daſs man das mit Natronlauge aus dem phosphors. Uranoxyd abgeschiedene Uranoxydnatron mit Natriumdicarbonat, in welchem es sich sehr leicht löst, erwärmt :



$$NaO, 2Ur_2O_3 + 8(NaO, 2CO_2) = 2[2(NaO, CO_2) + Ur_2O_3, CO_2]$$

und das gebildete kohlens. Uranoxydnatron durch Erhitzen auf etwa 400° wieder in Uranoxydnatron und leicht durch Auswaschen zu trennendes einfach-kohlens. Natron zerlegt :



$$2(2NaO, CO_2 + Ur_2O_3, CO_2) = NaO, 2Ur_2O_3 + 3(NaO, CO_2) + CO_2.$$

Die Ausführung ist folgende. Man filtrirt die Uranreste, aus phosphors. Uranoxyd, phosphors. Eisenoxyd, Kalksalzen, Ammoniaksalzen und Natronsalzen bestehend, und löst den Filterrückstand ohne ihn auszuwaschen in nicht zu verdünnter Schwefelsäure. Hat man die Gewohnheit, die Reste nach jedesmaligem Titriren sofort auf einem Faltenfilter zu sammeln, so wirft man sie gleich sammt dem Papiere in die Säure. Man erwärmt einige Zeit unter Zusatz von geringen Mengen Salpetersäure, um etwa reducirtes Uranoxyd wieder zu oxydiren. Die Lösung wird dann in einer geräumigen Porcellanschale mit Brunnenwasser verdünnt und mit concentrirter Natronlauge, aus käuflichem Aetznatron bereitet, so lange erwärmt, bis die schwefelgelbe Farbe des Uranphosphats der pomeranzengelben Farbe des Uranoxydnatrons gewichen und die Ammoniakentwickelung der Hauptsache nach beendet ist. Die ganze Masse wird in ein hohes Becherglas gefüllt und durch öfteres Aufgieſsen von Brunnenwasser und Abziehen mittelst eines Hebers so lange ausgewaschen, bis 50 cbcm mit Essigsäure

(1) Chem. Centr. 1871, 219.

Aufarbeitung von Uranrückständen. angesäuert bei Zusatz von 0,2 cbcm titrirter Uranlösung die Reaction geben. Alsdann spült man alles in einen Kolben, setzt eine Lösung von käuflicher Soda zu und leitet gewaschenes Kohlensäuregas ein. Ist genügend Soda vorhanden, so entsteht bald eine gelbe Lösung, während darin suspendirte Papierfasern, kohlens. Kalk u. s. w. sich entfärben. Zur Sicherheit filtrirt man eine kleine Menge ab und erkennt an der hellen Farbe des Filterrückstandes die völlige Lösung des Urans. Man erhitzt dann, um gelöste Kohlensäure und kohlens. Kalk zu entfernen, filtrirt, dampft in einer geräumigen Platinschale zur Trockne und erhitzt dann die gepulverte Masse, bis sie in der Hitze gleichmäfsig ziegelroth erscheint. Durch Auskochen mit destillirtem Wasser und Decantiren, bis Lackmus nicht mehr gebläut wird, entfernt man das kohlens. Natron nebst den übrigen etwa vorhandenen Alkalisalzen und behält schliefslich als Endproduct reines Uranoxydnatron von schön pomeranzengelber Farbe. Das Uranoxydnatron ist so fein vertheilt, dafs beim Entfernen des kohlens. Natrons etwas, aber verhältnifsmäfsig nur sehr wenig, durch das Filter läuft.

Schwefels. Uranyl. C. Schultz-Sellack (1) hat das neutrale Salz $(U\Theta)_2S\Theta_4$ dargestellt. Es wird wasserfrei in bernsteingelben, nicht fluorescirenden Krystallen aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure beim Abdampfen ausgeschieden. Durch schwaches Glühen wird das Salz nicht zersetzt. Es löst sich reichlich aber träge in Wasser und zieht auch aus der Luft allmälig Wasser an. Durch Lösen dieses Salzes in nicht völlig concentrirter Schwefelsäure und langsames Abdampfen in einer offenen Schale bei 200° entsteht das saure schwefels. Uran $H(U\Theta)S\Theta_4$ in schön grüngelb fluorescirenden Krystallen. Es zerfliefst an der Luft durch Wasseranziehung schnell. Seiner Zusammensetzung nach entspricht

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 13.

es den Bleikammerkrystallen. — Versetzt man die Lösung des Sulfats in concentrirter Schwefelsäure mit flüssigem Schwefelsäureanhydrid, so scheidet sich das wasserfreie saure schwefels. Uran $(U\Theta)_2S\Theta_4 + S\Theta_3(S_2\Theta_7(UO)_2?)$ in kleinen gelben Krystallen allmälig ab. Beim Erwärmen findet diese Ausscheidung sogleich statt, aber der Absatz enthält dann zugleich gewöhnliches saures Salz. Die Verbindung zischt mit Wasser.

Molybdän. Schwefels. Molybdän.

Eben so wie das neutrale Uransalz läfst sich auch das neutrale Molybdänsalz $(MoO)_2S\Theta_4$ erhalten. Aus der Lösung der Molybdänsäure in mäfsig concentrirter Schwefelsäure scheidet es sich in farblosen glänzenden Krystallen ab, welche an der Luft zerfliefsen und sich dabei durch Staub blau färben. Beim Erhitzen zersetzten sie sich leicht unter Entweichen von Schwefelsäureanhydrid. Die wässerige Lösung trocknet zu einer hornartigen Masse ein. Die von Anderson (1) beschriebene Verbindung $Mo_2(S\Theta_4)_3 + 2H_2\Theta$ konnte nicht erhalten werden.

Wolfram. Spec. Gew. neutraler Lösungen von wolframs. Natron.

Benno Franz (2) hat eine Tabelle über den Gehalt einer wässerigen Lösung von neutralem wolframs. Natron in Bezug auf das spec. Gew. derselben mitgetheilt. Wir müssen bezüglich dieser auf die Abhandlung verweisen.

Quecksilber. Amalgame.

Nach K. Kraut und O. Popp (3) erhält man durch Eintragen von Natriumamalgam (wie es durch Zusammenreiben von 3 Th. Natrium mit 97 Th. Quecksilber erhalten wird) in eine wässerige Lösung von Natriumcarbonat oder Natronhydrat, oder durch Uebergiefsen des Natriumamalgams mit nicht zu viel Wasser nach einigen Tagen lange Nadeln eines Natriumamalgams, welches der Formel $Na_2Hg_{12}$ entspricht. Trägt man das *Natrium*amalgam in eine Lösung von Kaliumcarbonat oder -hydrat, so zeigen sich in dem abgeschiedenen Quecksilber nach mehreren Tagen harte

(1) Berzelius' Jahresber. **22**, 161. — (2) J. pr. Chem. [2] **4**, 238; Bull. soc. chim. [2] **16**, 238. — (3) Ann. Chem. Pharm. **159**, 188; Zeitschr. Chem. 1871, 479; Bull. soc. chim. [2] **16**, 237.

Amalgame. glänzende Krystalle eines *Kalium*amalgams. Es sind Würfel mit Rhombendodecaëder- und Octaëderflächen, deren Seiten bis zu 5 mm lang werden. Bei langem Stehen unter der Flüssigkeit verschwinden sie wieder, in geschlossenen Gefäfsen halten sie sich unverändert. Diese Krystalle enthalten Quecksilber, Kali und Natron, und zwar um so weniger Natron, je länger die Zeit ihrer Bildung dauerte. Nimmt man an, dafs das Natrium in Form des beschriebenen Amalgams $Na_2Hg_{12}$ nur beigemengt war, so ergiebt sich die Zusammensetzung des Kaliumamalgams zu $K_2Hg_{24}$. Der Vergleich $K_2O_4$, $Na_2O_2$ und $K_2Hg_{24}$, $Na_2Hg_{12}$ soll diesen Formeln einige Wahrscheinlichkeit geben. Krystallisirtes Kaliumamalgam ist schon von Berzelius und Poutin und von Crookewitt (1), Natriumamalgam in zolllangen Prismen von Löwig (2) dargestellt.

Bei der Bereitung des *Zink*amalgams schlägt J. Walz (3) vor, das Zink und Quecksilber mit *alkalischem* Wasser zu bedecken.

Krystallform des Quecksilberoxyds. Des Cloizeaux (4) hat die Krystallform des rothen Quecksilberoxyds, welches durch Oxydation des Quecksilbers an der Luft dargestellt war, untersucht. Die kleinsten dieser Krystalle sind sechs- oder achtflächige Lamellen, durchsichtig, gelborange und wirken stark auf das polarisirte Licht; die gröfseren, von einem glänzenden Roth, nur stellenweise durchsichtig, bilden mehr oder weniger regelmäfsige Gruppen. Ihre Oberflächen obgleich spiegelnd haben parallel ihren Durchschnittsflächen Streifungen und trichterförmige Vertiefungen, wie man sie gewöhnlich auf durch Sublimation gebildeten Krystallen findet. Die Krystallform ist die klinorhombische, welche sich unter allen künstlichen oder natürlichen Metalloxyden nur noch am

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 393. — (2) Jahresber. f. 1860, 397. — (3) Chem. News **22**, 245; Am. Chemist [2] **1**, 242; Bull. soc. chim. [2] **16**, 75. — (4) Ann. chim. phys. [4] **20**, 201; Compt. rend. **70**, 830; J. pharm. [4] **12**, 116; Instit. 1870, 133.

Schwarzkupfererz von Cornwall (nach Maskelyne) findet. Descloizeaux hat die Zeichnung eines vollständigen Krystalls mitgetheilt und alle Winkel desselben bestimmt.

Uloth (1) wendet die Thatsache, daſs Oxalsäure im Sonnenlicht Quecksilberchlorid zu reduciren vermag, zur Darstellung von Quecksilberchlorür an. Diese Reduction ist schon früher von Schoras (2) beschrieben. Quecksilberchlorür.

Nach J. Müller (3) hängt die Menge des Chlornatriums, welche man zu einer Quecksilberchloridlösung setzen muſs, um die Fällung von Eiweiſslösung durch dieses Chlorid zu verhindern, ganz von der Concentration der letzteren ab. 1 g Chlornatrium und 0·1 g Quecksilberchlorid blieb mit Eiweiſslösung völlig klar, trübte sich dagegen sofort bei starker Verdünnung. Eine solche chlornatriumhaltige Quecksilberlösung soll mit Kalilauge einen weiſsen Niederschlag geben. — Wegen der Eigenschaft Eiweiſslösung nicht zu fällen, ist dieſs Mittel beim innern Gebrauch des Quecksilbers sehr zu empfehlen. Man wendet dann auf 1 Th. Quecksilberchlorid 100 Th. Chlornatrium an. Quecksilberchlorid.

H. Gladstone und A. Tribe (4) besprechen das Wachsen der Silberkrystalle bei der Einwirkung einer Kupferplatte auf eine Lösung von Silbernitrat. Silber.

Nach C. F. Chandler (5) wird Silbernitrat durch glühende Holzkohle sogleich zu metallischem Silber reducirt, und zwar besitzt letzteres, indem es in die Kohle eindringt und die Stelle der zur Reduction verbrauchten Partikelchen einnimmt, genau die Structur des ursprünglichen Holzes.

A. Schertel (6) beobachtete an den antiken Silber- Brüchiges Silber.

(1) N. Jahrb. Pharm. **35**, 129; Zeitschr. Chem. 1871, 256. — (2) Jahresber. f. 1870, 200. — (3) Arch. Pharm. [2] **147**, 218. — (4) Chem. News **24**, 76. — (5) Chem. News **24**, 10. — (6) J. pr. Chem. [2] **3**, 317; Dingl. pol. J. **200**, 52.

Brüchiges Silber.

gefäfsen, welche im October 1868 bei Hildesheim aufgefunden wurden, eine sehr weit gehende Veränderung des Metalls. Jede Spur von Dehnbarkeit oder Zähigkeit war verschwunden, die Bruchfläche hatte nicht mehr das Ansehen eines getriebenen Metalls, sondern zeigte sich meist körnig. Die Aufsenseite der Gefäfse, soweit sie von den sie einbettenden Thonschichten berührt waren, bedeckte eine Kruste Chlorsilber von wechselnder Stärke. Zunächst dem Silber unterschied man von dem Chlorsilber eine dünne, fast schwarze, leicht zerbröckelnde Schicht, deren Zusammensetzung der des Halbchlorsilbers nahe kam. Zwischen diesem Chloride und dem noch unangegriffenen Metall befand sich eine geringe Menge eines braunen Pulvers, welches sich als Gold erwies. Die Analyse des Metalls führte zu den Zahlen :

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Ag | 94·00 | 98·20 | 94·78 |
| Au | 2·70 | Spur | 3·18 |
| Cu | 3·26 | 1·56 | 1·92. |

Wahrscheinlich war erst das Kupfer durch das den Thon durchsickernde Wasser in Chlorid umgewandelt und diefs dann unter Bildung von Halbchlorsilber zu Chlorür reducirt. Wenn das Kupferchlorür wieder zu Chlorid geworden war, so wurde von diesem das Silberchlorür in Chlorid verwandelt. Da das Kupfer im stärkeren Verhältnifs aus der Legirung herausgeführt wurde, so mufste der innige Zusammenhang der Theile aufgehoben werden. Hieraus erklärt sich die Brüchigkeit der Gefäfse, so dafs von einer schlechthin molekularen Veränderung Abstand genommen werden kann.

Aehnliche Beobachtungeu wie die vorstehenden machte A. H. Church (1) an Silbergefäfsen, welche in Gräbern zu Dali auf Cypern gefunden waren und nicht unter

(1) Chem. News **22**, 248 u. 253.

1500 Jahr alt sein konnten. Der gröfste Theil des Silbers, mit Ausnahme eines inneren Kernes, war in einem so brüchigen Zustande, daſs es mit den Fingern zerrieben werden konnte. Auſsen waren die Gefäſse mit einer dünnen grauen Kruste umgeben, welche aus fein vertheiltem metallischem Silber, Chlorsilber, Schwefelsilber und einer sehr geringen Menge Jodsilber bestand. Church schreibt die Brüchigkeit einer molekularen Umwandlung zu. Die Analyse gab für den brüchigen und für den dehnbar gebliebenen Theil dieselben Zahlen :

| | |
|---|---|
| Ag = | 94·69 |
| Au = | 0·41 |
| Cu = | 3·43 |
| Pb = | 0·28 |
| Sb mit einer Spur As und Bi = | 1·21 |
| | 100·02. |

Die Analyse einer Silberurne, welche bei Bow in England gefunden worden war, hatte R. Warington sen. ähnliche Resultate geliefert.

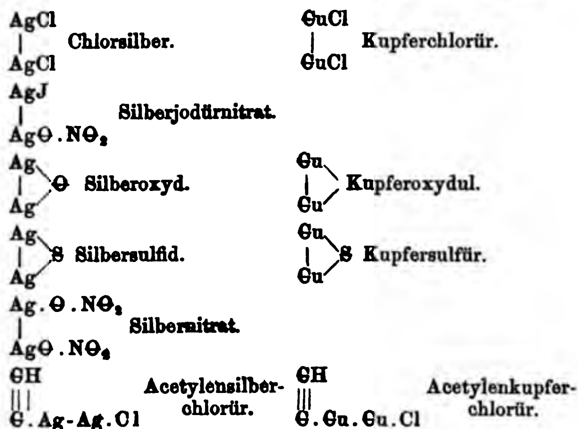
Werthigkeit und Atomgröſse des Silbers.

J. Wislicenus (1) bespricht die Werthigkeit und Atomgröſse des Silbers. Dieſs Metall ist nach Ihm zweiwerthig und seine Atomgröſse 108. Es sprechen hierfür einmal die Silberoxydulderivate und die Silberverbindungen des Acetylens und seiner Homologen, anderseits die Silberhaloïdnitrate : Silberbromürnitrat und Silberjodürnitrat. Die letztere Verbindung $Ag_2JN\Theta_3$ wurde durch längeres Erhitzen einer concentrirten Lösung von Silbernitrat in Salpetersäure mit Jodsilber erhalten, ist aber schon von Preuſs dargestellt und von Schnauſs und Kremer analysirt. Die von Weltzien beschriebene Verbindung $2AgN\Theta_3 + AgJ$ ist nach Wislicenus nur ein zufälliges Gemenge. Daſs die Atomgröſse des Silbers = 108 ist, folgt aus der spec. Wärme des Silbers und aus dem völli-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 63 (Corr.).

Werthigkeit und Atomgröße des Silbers.

gen Parallelismus der Verbindungsstufen des Silbers und Kupfers, zwischen welchen überdieſs mehrfache Fälle von Isomorphie bekannt sind. Es entsprechen sich dann :




Dem Silberoxydul $\begin{matrix} Ag—Ag \\ | \\ Ag—Ag \end{matrix} \!>\! \Theta$ entspricht das von H. Rose entdeckte Kupferquadrantoxyd $\begin{matrix} Ɵu—Ɵu \\ | \\ Ɵu—Ɵu \end{matrix} \!>\! \Theta$.

Alkalische Reaction des Silberoxyds.

Um zu entscheiden, ob die schon früher beobachtete alkalische Reaction des Silberoxyds von anhängendem Alkali herrühre oder dem Silberoxyd selbst zukomme, fällte A. Vogel (1) eine saure Lösung von Silbernitrat mit Kalkwasser, so daſs das Silbernitrat noch im Ueberschuſs war und wusch den Niederschlag von Silberoxyd mit heiſsem Wasser völlig aus. Das noch feuchte Silberoxyd auf geröthetes Lackmuspapier gebracht, zeigte sogleich einen deutlichen blauen Fleck, auch frisch bereitetes empfindliches Curcumapapier färbte sich braun. Auch salpetersaures Silberoxyd, namentlich geschmolzenes, reagirt nach Vogel alkalisch. Krystalle von salpetersaurem

(1) N. Rep. Pharm. **20**, 93.

Silberoxyd verlieren ihre saure Reaction und reagiren alkalisch, wenn die Lösung mit Silberfolie oder Silberoxyd gekocht wird.

Nach Stas (1) existirt das Chlorsilber in vier Zuständen, 1) in gallertartigem, 2) in käsig-flockigem, 3) in pulverförmigem, 4) in körnig-schuppig-krystallinisch geschmolzenem. Die Löslichkeit des Chlorsilbers in dem letzteren Zustande ist = 0 bei *gewöhnlicher* Temperatur, oder sie erreicht wenigstens nicht die Grenze, bei welcher gelöstes Chlorsilber noch erkannt werden kann, eine Grenze, welche Stas zu $^1/_{10000000}$ schätzt. Die Löslichkeit in siedendem Wasser ist verhältnifsmäfsig grofs, nimmt jedoch schnell ab und ist bei 15° = 0. Am leichtesten löst sich in reinem Wasser das käsige Chlorsilber, wie man es durch Fällen verdünnter Lösungen in der Kälte erhält, aber die Löslichkeit nimmt ab, wenn die Flocken sich von selbst verdichten, oder wenn man sie durch Schütteln pulverig macht. Eine Lösung von flockigem oder pulverigem Chlorsilber in reinem oder salpetersäurehaltigem Wasser wird sowohl durch Silbersalzlösung wie durch Salzsäure gefällt. Die Quantitäten Silber (als Silbersalz) und Chlor, welche erforderlich sind, um die Fällung einer Einheit Silber oder Chlor im Zustande von gelöstem flockigem oder pulverförmigem Chlorsilber zu fällen, stehen unter sich in dem Verhältnifs von 3 : 1. Diese Fällung ist immer eine vollständige. Die Salze, welche sich bei der Zersetzung zugleich mit dem Chlorsilber bilden, sind ohne allen Einflufs auf die Löslichkeit des Chlorsilbers in reinem oder angesäuertem Wasser. Die Gegenwart von Salpetersäure vermehrt nicht die Löslichkeit des käsigen oder flockigen Chlorsilbers, während im Gegentheil die des pulverförmigen proportional mit der Quantität der Salpetersäure im Wasser zunimmt. Gesättigte Lösungen von körnigem Chlorsilber Chlorsilber.

(1) Compt. rend. 73, 998; Zeitschr. Chem. 1871, 429.

Chlorsilber. werden ebenfalls durch Lösungen von Chlorüren und von Silbersalz gefällt und die Fällung einer Einheit von Silber oder Chlor als Chlorsilber erfordert gleichfalls drei Einheiten von Chlor oder von Silber, aber die Ausscheidung des gelösten körnigen Silbers ist niemals vollständig. — Mit Brom- und Jodwasserstoffsäure läfst sich die Fällung leicht so ausführen, dafs die Flüssigkeit weder mit Silbersalz noch Haloïdsalz einen Niederschlag giebt.

J. Pierre (1) bemerkt zu dieser Abhandlung, dafs Er schon früher beobachtet habe, dafs sich frisch gefälltes Chlorsilber leicht in concentrirter Salzsäure löse und zwar ½ Th. in 100 Th. der Säure. Destillirt man nach Ihm Salpetersäure mit einer geringen Quantität Chlorsilber, so löst sich dasselbe, und gegen das Ende der Operation setzt sich salpetersaures Silber ab.

Gräger (2) reducirt Chlorsilber vermittelst Zink in ammoniakalischer Lösung. Die Zersetzung beginnt sofort und verläuft, besonders wenn man häufig umschüttelt, sehr schnell, so dafs man binnen drei Stunden ¼ Pfd. Chlorsilber reduciren kann; ein gewisser Ueberschufs von Ammoniak scheint auf den schnellen Verlauf der Reduction günstig zu wirken. Eine zeitlang besitzt das abgeschiedene Silber eine hellgraue oder schmutzig-weifse Farbe, gegen das Ende wird diese aber dunkelgrau oder beinahe schwarz. Nachdem dasselbe vom Zink getrennt und völlig mit reinem Wasser ausgewaschen ist, wird es mit concentrirter Salzsäure gekocht, bis es völlig weifs geworden ist. Wird es diefs nicht, so hatte das Silber zu viel Wasser aufgenommen, man decantirt daher die Säure ab und giefst eine neue Portion concentrirte Salzsäure darauf. Es bildet sich hierbei meistens eine Spur Chlorsilber, welche nach dem Auswaschen mit Wasser durch etwas Ammoniak leicht

(1) Compt. rend. **72**, 1090. — (2) Photographische Zeitschr. „Licht“, Febr. 1871, 308 durch Dingl. pol. J. **200**, 105.

weggenommen werden kann. Das so dargestellte Silber ist vollkommen rein. — Auf diese Weise läfst sich auch das salpetersaure Silber in ammoniakalischer Lösung reduciren, selbst dann, wenn die Lösung neben Silber noch Kupfer enthält. Nur darf man im letzteren Fall nicht alles Silber ausfällen, oder was dasselbe ist, nicht die zur Ausfällung des Silbers nothwendige Menge Zink einlegen.

Wiederherstellung von Silberlösungen.

Um in der Photographie aus den durch längeren Gebrauch unbrauchbar gewordenen Silberflüssigkeiten das Silber wieder herzustellen, so dafs es von neuem wieder benutzt werden kann, erhitzt Gräger (1) die Silberflüssigkeit zum Kochen, setzt ihnen dann frisch gefälltes und völlig ausgewaschenes Silberoxyd zu und erhält sie damit einige Zeit im Sieden. Dadurch werden alle Verunreinigungen, wie Cadmium, Zink, Eisen, Kupfer vollständig niedergeschlagen, so dafs man durch Filtration, Eindampfen und Schmelzen völlig reines Silbersalz erhält. Der abgeschiedene Niederschlag, welcher immer mehr oder weniger Silbersalz enthält, wird im feuchten Zustande aufbewahrt, um bei nachfolgenden Arbeiten auf gleiche Weise benutzt zu werden, bis er alles Silber abgegeben hat.

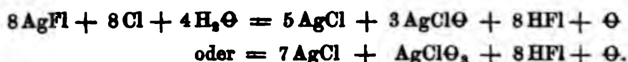
Jodsilber.

Nach A. Vogel (2) wird Jodsilber durch kochende Kalilauge nicht zersetzt, sondern die graue Farbe, die es dabei erleidet, ist nur eine molekulare Veränderung. Auch natürliches Jodsilber aus Mexico ist ähnlich gefärbt. Durch Schmelzen von Jodsilber mit Kalihydrat findet nur eine sehr unvollständige Zersetzung statt, sowie auch die Abscheidung von metallischem Silber durch Zink und Salzsäure nicht so vollständig wie beim Chlorsilber vor sich geht. Reibt man getrocknetes Chlorsilber mit Jodpulver zusammen und entfernt nach längerem Stehen das über-

(1) Photographische Zeitschr. „Licht", Febr. 1871, 311 durch Dingl. pol. J. **200**, 109. — (2) N. Rep. Pharm. **20**, 129.

schüssige Jod durch Auflösen in Alkohol, so zeigt sich das Chlorsilber theilweis in Jodsilber umgewandelt, indem es sich nicht mehr vollständig in Ammoniak löst. Durch starkes Erhitzen wird das Jodsilber theilweis zersetzt, indem Jod entweicht. In geschlossenen Gefäfsen ist das Jodsilber in der Weifsglühhitze flüchtig.

Fluorsilber. G. Gore (1) theilt weitere (2) Angaben über Fluorsilber mit. Eine wässerige Lösung desselben erhitzt sich beim Einleiten von Chlor stark und entwickelt freien Sauerstoff:



$$8\,AgFl + 8\,Cl + 4\,H_2O = 5\,AgCl + 3\,AgClO + 8\,HFl + O$$
$$\text{oder} = 7\,AgCl + AgClO_3 + 8\,HFl + O.$$

Trockenes Chlorwasserstoffgas zersetzt schmelzendes Fluorsilber vollständig; bei 60° F. wirkt es nur oberflächlich darauf ein. Eine gesättigte wässerige Lösung des Fluorsilbers wird durch Salzsäure nicht gefällt. Durch Brom wird das trockene Salz in einem Platingefäfs bei 60° F. wenig angegriffen, eben so nicht bei zweitägigem Erhitzen auf 200° F. Bei Rothglühhitze trat jedoch vollständige Zersetzung ein, indem ein Theil des Fluors frei wurde, während ein anderer unter Bildung einer schwer löslichen Verbindung von Fluorplatin und Bromsilber den Platintiegel corrodirte. In Kohlengefäfsen tritt bei derselben Temperatur vollständige Ueberführung in Bromsilber ein, während sich das freiwerdende Fluor mit der Kohle verbindet. Die Wirkung des Broms auf eine wässerige Lösung von Fluorsilber ist der des Chlors analog. Mit Bromwasserstoffsäure oder Bromwasser entstehen reichliche Niederschläge. Durch Einwirkung von Jod auf erhitztes Fluorsilber entstehen Jodfluor (3), Jodsilber und von dem Platingefäfs herrührend ein Doppelsalz von Jodsilber und

(1) Chem. News 24, 23 u. 291; Phil. Mag. [4] 41, 309; Bull. soc. chim. [2] 15, 187; Lond. R. Soc. Proc. 19, 235. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 375. — (3) Siehe diesen Bericht S. 224.

Fluorplatin. In einem Strome trockenen Leuchtgases erhitzt, wird das Fluorsilber gänzlich zu metallischem Silber reducirt, indem sich zugleich Fluorwasserstoff und Tetrafluorkohlenstoff bilden. Auch durch Cyangas oder Cyanwasserstoff tritt Reduction ein. Es soll sich dabei entweder Fluorcyan oder Stickstoff und Tetrafluorkohlenstoff bilden. Durch Dampf von Anderthalb-Chlorkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff wird das Fluorsilber in Chlorsilber verwandelt. Bor wirkt bei niedriger Temperatur nicht darauf ein, wasserfreie Borsäure wird unter Entwicklung reichlicher weifser Dämpfe heftig angegriffen. Durch Erhitzen mit Schwefel bildet sich Schwefelsilber und Fluorschwefel (1). Schweflige Säure ist bei anfangender Rothglühhitze wirkungslos, dampfförmiger Chlorschwefel bildet Chlorsilber, Schwefelsilber und Fluorschwefel. Dampfförmiger Schwefelkohlenstoff wirkt nach der Gleichung : Fluorsilber.



$$4 AgFl + CS_2 = 2 Ag_2S + CFl_4.$$

Tetrafluorkohlenstoff soll sich auch durch Eintragen von Fluorsilber in Schwefelkohlenstoff, welcher Brom oder Jod gelöst enthält, bilden.

Ed. Divers (2) fand, dafs salpetrigsaures Silber durch Erhitzen im offenen Tiegel oder Uhrglas nach der Gleichung : Salpetrigs. Silber.



$$3 NO_2Ag = N_2O_3 + 2 Ag + NO_3Ag$$

zersetzt wurde, während bei gut bedecktem Tiegel die Zersetzung der Gleichung :



$$2 NO_2Ag = NO + Ag + NO_3Ag$$

entsprach. Wurde endlich das Salz längere Zeit in einer feuchten Atmosphäre oder im Wasserdampf auf 98 bis 140° erhitzt, so zerfiel es fast vollständig nach der Gleichung :



$$NO_2Ag = Ag + NO_2.$$

(1) Siehe diesen Bericht S. 218. — (2) Chem. Soc. J. [2] 9, 85; Zeitschr. Chem. 1871, 254; Bull. soc. chim. [2] 15, 178.

Bildung von Schwefelsilber.

J. N. Braunschweiger (1) beobachtete in mehreren Fällen, dafs Silber durch mit Ultramarin gefärbtes Papier gebräunt resp. geschwärzt wurde, indem sich durch den Schwefelnatrium- (oderSchwefelaluminium-) Gehalt Schwefelsilber bildete.

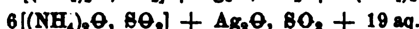
Doppelsulfite des Silbers.

N. Svensson (2) hat folgende Doppelsulfite des Silbers mit Natron und Ammoniak dargestellt :


$Na_2O, SO_2 + Ag_2O, SO_2 + 4\,aq.$;


$(NH_4)_2O, SO_2 + Ag_2O, SO_2$;


$3\,[(NH_4)_2O, SO_2] + Ag_2O, SO_2 + 2\,(NH_4)_2O, H_2O, 2SO_2) + 18\,aq.$


$6\,[(NH_4)_2O, SO_2] + Ag_2O, SO_2 + 19\,aq.$

Gold. Amalgamation des Goldes.

Nach W. Skey (3) läfst sich Gold, welches einige Zeit der Wirkung des Schwefelwasserstoffgases oder alkalischer Sulfide ausgesetzt, oder auch mit Wasser, in welchem Schwefel vertheilt, gekocht ist, nicht mehr amalgamiren. Durch Behandeln solchen Goldes mit Cyankalium, Salpetersäure, Chromsäure, Chlorcalcium oder durch Erhitzen wird es aber wieder fähig, Quecksilber aufzunehmen.

Reduction des Goldes.

Daintree hatte zuerst gefunden, dafs wenn man Gold in eine Goldchloridlösung bringt und diese durch organische Substanzen reducirt, alles ausgeschiedene Gold auf das eingelegte Gold niedergeschlagen wird. C. Wilkinson hatte dann festgestellt, dafs auch auf den Schwefelverbindungen von Kupfer, Eisen, Arsen, Blei, Zink, Molybdän und auf Wolfram sich das Gold niederschlägt, was durch eine kritische Untersuchung von C. Newberry bestätigt wurde. Nach W. Skey (4) rührt diese Erscheinung daher, dafs sich alle oben genannten Schwefelverbindungen in einer reinen Goldlösung mit einer dünnen Goldhaut überziehen und dann wie eingelegtes Gold wirken. Diese Reduction tritt nach Ihm auch durch die Sulfide von Zinn, Quecksilber, Wismuth, Platin und Gold ein. Statt einer

(1) Bayerisches Industrie- und Gewerbeblatt 1871, 159 durch Dingl. pol. J. **201**, 177. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 713 (Corr.). — (3) Chem. News **23**, 277. — (4) Chem. News **23**, 232.

Goldchloridlösung kann man sich auch einer solchen von Goldoxyd in Kali, doppelt-kohlensaurem Natron oder in einer alkalischen Silicatlösung bedienen. Eine Lösung des Oxyds in Ammoniak wird erst bei 200° F. reducirt. Eine Lösung von Schwefelgold bleibt unter allen Umständen unangegriffen. — Auch Silber wird in salpetersaurer und essigsaurer Lösung durch Zinksulfid, Kupfersulfid, Kupfersulfür und Eisensulfür reducirt. Eine ammoniakalische Lösung wird dagegen nicht verändert. Platinchloridlösung wird durch Bleisulfid und Graukupfererz sehr langsam, etwas schneller durch Schwefelkies reducirt. — Beim Wolfram beruht der Goldüberzug darauf, daſs derselbe immer Eisenoxydulsalz enthält.

Gerdy hatte früher angegeben, daſs Jod aus der Lösung des Kaliumgoldcyanürs Cyangold ausfällt unter Bildung von Jodkalium und Freimachung von Cyan. Nach C. W. Blomstrand (1) ist diese Angabe nicht richtig, sondern das Jod tritt mit Kaliumgoldcyanür zu der Verbindung $KCy_2AuJ_2$ zusammen. Auch ohne Erwärmung der Lösung tritt die Vereinigung fast augenblicklich ein. Das Jod nimmt eine röthliche Farbe an, die Flüssigkeit wird immer dunkler braun gefärbt und setzt endlich bei stärkerer Sättigung einen Brei von dunkelbraun-violetten, fast haarfeinen langen glänzenden Krystallnadeln ab, die als schwerer löslich in kaltem Wasser durch Auflösung in der Wärme leicht umkrystallisirt werden. Chlor und Brom, welche aus dem Kaliumcyanürsalz Goldcyanür ausscheiden, führen das Jodgoldcyankalium leicht in die entsprechende Chlor- oder Bromverbindung über. Das Bromsalz $KCy_2AuBr_2$ bildet gelbe, das Chlorsalz fast farblose, dickere Krystallnadeln. Beide sind sowohl im Wasser wie im Alkohol sehr leicht löslich. Das Jodbaryumsalz, das sich auch direct herstellen läſst, bildet ziemlich schwerlösliche, dunkelbraune, glänzende Krystallschuppen. Jod gegen Kaliumgoldcyanür.

(1) J. pr. Chem. [2] **3**, 218.

Platin. Schmelzbarkeit in der Löthrohrflamme.

E. J. Chapman (1) bemerkt zu der im vorigen Jahresberichte mitgetheilten Angabe von W. Skey (2), daſs sich Platin in feinen Spitzen in der Löthrohrflamme schmelzen lasse, daſs dieſs eine längst bekannte Thatsache sei und verweist dabei auf Platner's Probirkunst S. 16, Lenz, Löthrohrschule und Bruno-Kerl, Leitfaden.

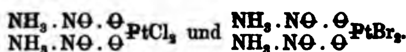
Additionsproducte von Kaliumplatincyanür.

Nach C. W. Blomstrand (3) hat das Kaliumplatincyanür die Fähigkeit, sich direct mit zwei Atomen Jod verbinden zu können, indem daraus die Verbindung $J_2PtCy_4K_2$ entsteht. Dieselbe bildet groſse, scheinbar quadratische, aber wahrscheinlich rhombische dunkelbraune Krystalltafeln, die sich übrigens unverändert erhalten, aber beim wiederholten Eindampfen der Lösung endlich unter Verlust von Jod zum ursprünglichen Salz wieder hergestellt werden. Behandelt man die Lösung dieses neuen Salzes mit Chlor oder Brom, so wird das Jod ausgeschieden und es entstehen die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen in völlig reinem Zustande. Das Chlorsalz $Cl_2Cy_4PtK_2$ entspricht völlig der Beschreibung von Knop und Schnedermann; das Bromsalz bildet auch groſse tafelförmige Krystalle, aber von rein gelber Farbe. Das entsprechende Baryumsalz konnte auch durch directe Addition von Brom und Baryumplatincyanür, das Chlorplatincyanzinksalz aus Zinkplatincyanür und Chlor erhalten werden. Dieſs Salz krystallisirt in Würfeln, gleich dem entsprechenden Bromsalz, welches sich durch die schön hochgelbe oder fast gelbrothe Färbung auszeichnet. Die Salze der Chlorplatincyanwasserstoffsäure sind überhaupt farblos oder hellgelb, diejenigen der bromhaltigen Säure dunkler gelb bis gelbroth. Die Kali- und Barytsalze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. Alle Salze besitzen einen mehr oder minder starken Glanz, entbehren aber ganz und

(1) Chem. News **23**, 33. — (2) Jahresber. f. 1870, 380. — (3) J. pr. Chem. [2] **3**, 207.

gar des schönen Farbenspiels, wodurch sich die reinen Cyanverbindungen auszeichnen. — Die freien Säuren lassen sich durch die Zersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure leicht erhalten. Die Bromplatinsäure ist äufserst leicht löslich und krystallisirt nur aus stark concentrirter Lösung in gelben langen Nadeln. Sie ist stark sauer und löst z. B. mit Leichtigkeit metallisches Zink. — Versuche, das Chlor oder Brom durch Sauerstoff zu ersetzen, führten zu negativem Resultate. Durch Kochen des Chlorbayrumsalzes mit Barythydrat oder Silbersalz entstand das betreffende Cyanürsalz, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Entwickelung von Sauerstoff.

Auch das *salpetrigsaure Platinoxydulkali* nimmt leicht zwei Atome Chlor oder Brom auf, während nur ein verhältnifsmäfsig geringer Theil wirkliche Zersetzung erleidet. Das Chlorsalz $\frac{K\Theta.N\Theta.N\Theta.\Theta}{K\Theta.N\Theta.N\Theta.\Theta}PtCl_2$ und das entsprechende Bromsalz sind ziemlich schwer löslich und krystallisiren sehr leicht aus warmer gesättigter Lösung in deutlich ausgebildeten kurzen Prismen, das Bromsalz mit hochgelber, das Chlorsalz mit hellgelber Farbe. Aus den von Lang beschriebenen *salpetrigsaurem Platinoxydulammoniak* wurde eben so erhalten: Additionsproducte von salpetrigs. Platinoxydulkali.



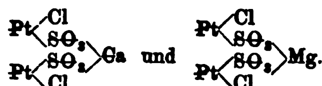
$$\frac{NH_3.N\Theta.\Theta}{NH_3.N\Theta.\Theta}PtCl_2 \text{ und } \frac{NH_3.N\Theta.\Theta}{NH_3.N\Theta.\Theta}PtBr_2.$$

K. Birnbaum (1) hat Seine Untersuchungen (2) über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Platinchlorid fortgesetzt. Derselbe stellte zunächst einige Salze der früher von Ihm beschriebenen *chlorplatinschwefligen Säure* dar. Das *Natrium*salz, erhalten durch Neutralisation der freien Säure mit Soda, bildet feine glänzende orangefarbige Nadeln, welche nach der Formel $Pt^{Cl}_{NaS\Theta_3} + 2NH_4Cl + H_2\Theta$ Schweflige Säure gegen Platinchlorid.

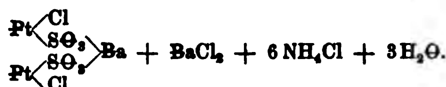
(1) Ann. Chem. Pharm. **159**, 116; Bull. soc. chim. [2] **16**, 82. — (2) Jahresber. f. 1869, 293.

Schweflige Säure gegen Platinchlorid.

zusammengesetzt sind. Das *Calcium*- und *Magnesium*salz, eben so dargestellt, sind ungemein zerfliefslich, so dafs sie nicht in ausgebildeten Krystallen, sondern nur als aus feinen Nadeln gebildete filzige Masse erhalten werden konnten. Namentlich das Magnesiumsalz besitzt prachtvollen Atlasglanz. Die Analyse ergab die Formeln (abgesehen von einem etwaigen Gehalt an $NH_4Cl$ und $H_2\Theta$) :



Bei Neutralisation der Säure mit Aetzbaryt entstand erst Baryumsulfit und dann bildeten sich schöne, rothgelb gefärbte kleine Krystallblättchen von der Zusammensetzung :



Um im Platinchlorür beide Chloratome durch die Gruppe $HS\Theta_3$ zu ersetzen, liefs Birnbaum saures Ammoniumsulfit auf Ammoniumplatinchlorür und auf chlorplatinschweflige Säure einwirken. Auf die erstere Weise erhielt Er schöne farblose Prismen, aus welchen durch Neutralisation mit Kaliumcarbonat ein Salz von der Zusammensetzung $Pt{Cl \atop KSO_3} + {NH_4 \atop K}S\Theta_3 + 3H_2\Theta$ erhalten wurde; wahrscheinlich hatte daher die ursprüngliche saure Verbindung die Formel $Pt{Cl \atop HS\Theta_3} + {NH_4 \atop H}S\Theta_3 + 4H_2\Theta$, was auch durch eine Platinbestimmung bestätigt wurde. Das in Seiner früheren Abhandlung (1) erwähnte Salz $Pt{HS\Theta_3 \atop HS\Theta_3} + 2NH_4Cl + H_2\Theta$ konnte Birnbaum nicht wieder erhalten; Er vermuthet, dafs Er ein anderes Salz in nicht ganz reinem Zustande der Analyse unterworfen habe. Durch Einwirkung von saurem Ammoniumsulfit auf chlor-

(1) Jahresber. f. 1869, 296.

platinschweflige Säure erhielt Er nämlich farblose Prismen von der Formel $Pt_{NH_4S\Theta_3}^{NH_4S\Theta_3} + 2NH_4Cl$, deren procentische Zusammensetzung den früher beschriebenen Salzen sehr nahe kommt. Leitet man in die mit Ammoniumsulfit versetzte wässerige Lösung des Ammoniumplatinchlorürs anhaltend schweflige Säure und neutralisirt mit Natriumcarbonat, so entsteht die zuerst von A. Litton (1) und G. Schnedermann beschriebene schwer lösliche Verbindung $PtS\Theta_3 + 3Na_2S\Theta_3$, welche nach Birnbaum als $Pt_{NaS\Theta_3}^{NaS\Theta_3} + 2Na_2S\Theta_3$ aufzufassen ist. Birnbaum schliefst die Abhandlung mit den Worten : Die schweflige Säure ist im Stande, Salzsäure aus ihren Verbindungen mit Platin auszutreiben. Umgekehrt geben alle oben beschriebenen Salze mit concentrirter Salzsäure abgeraucht rothe Lösungen von Platinchlorür. In diesen Verbindungen liegt somit ein anschauliches Beispiel von Massenwirkung vor; je nach dem Vorwalten treten Salzsäure oder schweflige Säure an das Platin, unter bestimmten Verhältnissen können aber auch beide in die Verbindungen eingehen.

Schweflige Säure gegen Platinchlorid.

P. F. Cleve (2) hat die Platinbasen zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung gemacht. Er schreibt die Formeln derselben atomistisch nach der von C. W. Blomstrand vorgeschlagenen Auffassungs- und Bezeichnungsweise (3). So giebt Er folgende Uebersicht über die Diplatinverbindungen :

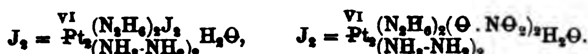
Platinbasen.

(1) Ann. Chem. Pharm. 42, 318. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 70 u. 673 (Corr.). — (3) In der citirten Abhandlung sind diese Formeln geschrieben :

$$\overset{VI}{Pt_2}\begin{array}{l} J \\ a.a.J \\ a.NH_2 \\ a.NH_2.H_2\Theta \\ a.a.J \\ J \end{array} \quad u.\ s.\ w.,$$

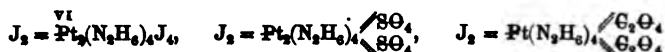
worin a Ammoniak bedeutet. Der Raumersparnifs halber ist obige Schreibweise gewählt.

Platinbasen.





Diese Verbindungen entstehen aus den betreffenden Derivaten der Gros'schen Basis. Sie geben als ungesättigte Verbindungen mit Salpetersäure, Jodkalium, Schwefelsäure, phosphors. Natron und Ammoniumoxalat :



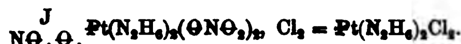


Beim Behandeln des Jodonitrats mit Silbernitrat erhält man das basische Nitrat und daraus durch doppelte Zersetzung mit HCl, Natriumphosphat u. s. w. andere basische oder Hydratosalze; mit concentrirter Salpetersäure das gesättigte Nitrat :





Salpetersäure wirkt zersetzend auf das ursprüngliche 4-atomige Jodid (mit $2NH_2H_2\Theta$) und spaltet das Doppelatom in zwei Moleküle Jodonitritonitrat. Eben so zersetzt Salzsäure das Jodtetranitrat und giebt Jodochlorid von Gros' Basis :



Cleve hat ferner die beiden Isomeren der Formel $Pt(NH_3)_2Cl_2$, nämlich das Chlorid der zweiten Base Reiset's, erhalten durch Erhitzen desjenigen der ersten, und das Peyrone'sche Chlorid, erhalten durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür gelöst in Salzsäure, genauer untersucht und die wesentliche Verschiedenheit beider durch das Studium der Derivate derselben bewiesen. Es folgt eine Zusammenstellung des Verhaltens der isomeren Reiset'schen Basen mit dem des von Cleve sogenannten Platinoxydulammoniaks :

Platinbasen.

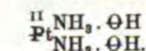
| Reiset's 2. Basis. | Platinoxydulammoniak. |
| --- | --- |
| *Jodid* : durch Kochen des Jodids der ersten Base : gelbes Pulver; giebt mit Jod das Jodid $Pt(NH_3)_2J_4$. | Aus dem Nitrat mit KJ; lichtgelbe Nadeln; giebt mit Jod $Pt(NH_3)_2J_6$. |
| *Nitrat* : aus dem Jodid mit Silbersalz, lichtgelbe, in der Wärme leicht lösliche Krusten. | Aus dem Chlorid mit Silbersalz, schmutzig weißes Pulver. |
| *Nitrit* : gelbe Quadratoctaëder. | Aus dem Nitrate mit Untersalpetersäure; lange weißliche Nadeln. |
| *Sulfat* : leicht lösliche gelbweiße Salzmasse. | Schmutzig-gelbe Krusten, einmal krystallisirt; schwer löslich. |
| *Oxalat* : aus dem Nitrate mit Oxalsäure, neutrales Salz, feine farblose Nadeln. | In derselbe Weise dargestellt, saures Salz. |

Aus den Platinoxydulammoniakverbindungen erhält man bei Einwirkung von Chlor Platinoxydammoniakverbindungen, die den von Gerhard aus der zweiten Basis Reiset's erhaltenen Platinamminverbindungen isomer sind :

| Platinammin : | Platinoxydammoniak : |
| --- | --- |
| *Chlorid* : gelbe Quadratoctaëder. | Rhombische Tafeln. |
| *Bromid* : rothgelbe quadratische Tafeln. | Orangerothe 6-seitige rhombische Tafeln. |
| *Jodid* : rußschwarzes Pulver. | Superjodid : braunschwarze 6-seitige Tafeln. |
| *Nitrat* : basisches, aus Chlorid und Silbersalz $Pt(NH_3)_2\Theta_4 {}^{2\,N\Theta_3}_{\;H_2}$; neutrales, aus jenem mit Salpetersäure. $Pt(NH_3)_2\Theta_4, 4\,N\Theta_3$, beide von Gerhardt dargestellt. | Das Chlorid mit Silbersalz giebt bernsteingelbe Klumpen von basischen Salzen; mit Salpetersäure konnte daraus kein neutrales Salz erhalten werden. |

Um diese Isomerieen zu erklären nimmt Cleve an, die Derivate des Peyrone'schen Chlorids enthielten als basischen Bestandtheil $Pt\text{-}NH_3\text{-}NH_3$, während der Base Reiset's die Formel $Pt\langle^{NH_3}_{NH_3}$ zukomme. Daraus ergeben sich die Formeln :

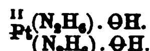
Platinbasen.


$\overset{II}{Pt}{NH_3 . OH \atop NH_3 . OH}$

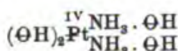
2. Base Reiset's.


$OH . \overset{II}{Pt} . NH_3 . NH_3 . OH.$

Platinoxydulammoniak.


$\overset{II}{Pt}{(N_2H_6) . OH. \atop (N_2H_6) . OH.}$

1. Base Reiset's.


$(OH)_2\overset{IV}{Pt}{NH_3 . OH \atop NH_3 . OH}$

Platinammin.


$(OH)_2\overset{IV}{Pt}NH_6 . NH_3 . OH$

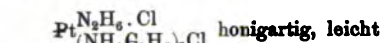
Platinoxydsalz.

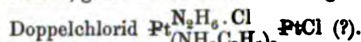

$(OH)_2Pt{(N_2H_6) . OH \atop (N_2H_6) . OH.}$

Gros' Basis.

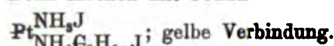

$(OH)_2\overset{VI}{Pt_2}(N_2H_6)_4(OH)_4.$

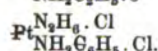
Durch Einwirkung von Aethylamin und Anilin auf die Chloride $Pt{NH_3 . NH_3 . Cl \atop Cl}$ und $Pt{NH_3 . Cl \atop NH_3 . Cl}$ erhielt Cleve die Verbindungen:


$Pt{N_2H_6 . Cl \atop (NH_2C_2H_5)_2Cl}$ honigartig, leicht löslich, giebt mit Platinchlorür ein grünes


Doppelchlorid $Pt{N_2H_6 . Cl \atop (NH_2C_2H_5)_2}PtCl$ (?).

Beim Kochen mit Jodkalium


$Pt{NH_3J \atop NH_2C_2H_5 . J}$; gelbe Verbindung.


$Pt{N_2H_6 . Cl \atop NH_2C_6H_5 . Cl.}$

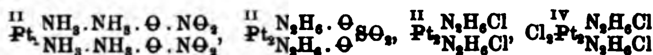

$Pt{NH_3 . NH_2C_2H_5 . Cl \atop NH_3 . NH_2C_2H_5 . Cl}$ schwer löslich, gut krystallisirend; giebt mit Platinchlorür ebenfalls ein grünes Doppelsalz.


$Pt{NH_3NH_2C_6H_5 . Cl \atop NH_3NH_2C_6H_5 . Cl.}$

Aus letzteren Verbindungen konnten noch mehrere andere analoge, wie das Nitrat und Sulfat, erhalten werden. Eingehend hat Cleve noch die *Nitrite* und *Sulfite* dieser beiden Basen studirt. Das Nitrit des Platosammins $Pt{NH_3 . O . NO \atop NH_3 . O . NO}$ giebt unter Aufnahme von Brom das Bromnitrit $Br_2Pt{NH_3 . ONO \atop NH_3 . ONO}$ als schwer lösliche citronengelbe Tafeln. Salpetersäure erzeugt das entsprechende Nitritnitrat als leicht lösliche, ziemlich grofse, farblose Krystalle. Mit Salzsäure giebt diefs Nitrat die Verbindungen


${Cl \atop NO_2 . O}Pt{NH_3 . O . NO \atop NH_3 . O . NO}$ und $Cl_2Pt{NH_3 . O . NO \atop NH_3 . O . NO}$; beide farblose oder schwach gelbe rhombische Tafeln. Letzteres Chlorid giebt mit salpetrigsaurem Silber die Verbindung $Cl_2Pt{NH_3 . O . NO . NO . OAg \atop NH_3 . O . NO . NO . OAg.}$ Durch schweflige Säure ent-

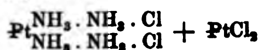
steht Schwefelsäure und das neutrale Sulfit $Pt_{NH_3.\Theta}^{NH_3.\Theta}S\Theta$. — Platinbasen.
Das Nitrit des Platosemidiammins (nach Blomstrand's Bezeichnung) $Pt_{\Theta.N\Theta}^{(N_2H_6)\Theta.N\Theta}$ giebt mit Brom und Chlor die zuerst von Blomstrand dargestellten Additionsproducte. — Von Sulfiten hat Cleve vom Platodiammin Salze nach der Formel $Pt(NH_3)_2.\Theta_2.(S\Theta)_2.\Theta_2.\overset{I}{R}_2$, vom Platosemidiammin dagegen Doppelsalze nach derFormel $Pt(NH_3)_2.\Theta_2.(S\Theta)_3.\Theta_4.\overset{I}{R}_4$ dargestellt. Das Chlorid $Pt_{Cl}^{NH_3NH_3Cl}$ mit kaustischem Kali behandelt giebt ein weifses Hydrat, das sich an der Luft braun färbt und mit Salpetersäure und Schwefelsäure zu schwarzen unlöslichen Salzen verbindet. Da dieselben als unlöslich nicht umkrystallisirt werden konnten, so ist ihre Zusammensetzung nicht völlig sicher festgestellt; Cleve hält jedoch folgende Formeln für wahrscheinlich : $\overset{IV}{Pt}{}_{(NH_3.NH_2)_2}^{(\Theta N\Theta_2)_2}$ und $\overset{VI}{Pt_2}{}_{\Theta_2.S\Theta_2}^{(NH_3.NH_2)_2}$. Das Nitrat ist explosiv. Durch Salzsäure wurde aus dem Hydrat erhalten $\overset{IV}{Pt_2}{}_{(NH_3.NH_2)_2}^{Cl_2}$. Diefs Chlorid gab mit Königswasser behandelt nach gehörigem Auswaschen mit Wasser ein amorphes gelbes Pulver, entsprechend der Formel $\overset{VI}{Pt_2}{}_{(NH_3.NH_2)_2}^{Cl_4}$. C. W. Blomstrand nimmt dagegen an, es seien in diesen Verbindungen zwei Atome Wasserstoff mehr enthalten, so dafs sie zusammengesetzt sein würden :



$$\overset{II}{Pt}{}_{NH_3.NH_3.\Theta.N\Theta_2}^{NH_3.NH_3.\Theta.N\Theta_2},\quad \overset{II}{Pt_2}{}_{N_2H_6.\Theta}^{N_2H_6.\Theta}S\Theta_2,\quad \overset{II}{Pt_2}{}_{N_2H_6Cl}^{N_2H_6Cl},\quad Cl_2\overset{IV}{Pt_2}{}_{N_2H_6Cl}^{N_2H_6Cl}$$

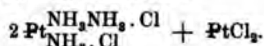
$\overset{II}{Pt}$ und $\overset{IV}{Pt_2}$ sind darin constituirt $-\overset{II}{Pt}-\overset{II}{Pt}-$ und $=\overset{IV}{Pt}=\overset{IV}{Pt}=$.

Mit den Chloriden $Pt_{NH_3Cl}^{NH_3Cl}$ und $Pt_{Cl}^{NH_3.NH_3Cl}$ polymer sind Magnus' Salz :



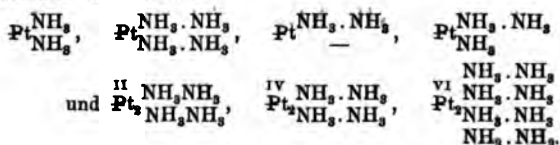
$$Pt_{NH_3.NH_3.Cl}^{NH_3.NH_3.Cl} + PtCl_2$$

Platinbasen. und Peyrone's rothes Chlorid :



$$2\,Pt{}^{NH_3NH_3.Cl}_{NH_3.Cl} + PtCl_2.$$

Von letzteren hat Cleve einige Derivate dargestellt. Mit Silbersalz giebt es Platinchlorürchlorsilber und das Nitrat der Base $Pt{}^{N_2H_6.\Theta.N\Theta_2}_{NH_3\Theta.N\Theta_2}$ in weifsen leichtlöslichen Krusten. Das Sulfat bildet weifse undeutliche Krystalle, das Chlorid $Pt{}^{N_2H_6Cl}_{NH_3Cl}$ tritt in farblosen Nadeln oder seideglänzenden Schuppen auf und giebt mit Platinchlorür das erwähnte braunrothe Doppelsalz. Aus diesen Verbindungen wurden noch erhalten das Chlorid $Cl_2Pt{}^{N_2H_6Cl}_{NH_3Cl}$ (durch Oxydation des Platonitrats mit Königswasser), lichtgelbe, sechsseitige Tafeln; das Bromnitrat $Br_2Pt{}^{N_2H_6.\Theta.N\Theta_2}_{NH_3.\Theta.N\Theta_2}+aq$, leicht lösliche, goldgelbe Krystallkrusten, und das Oxybromnitrat ${}^{\Theta H}_{Br}Pt{}^{N_2H_6.\Theta.N\Theta_2}_{NH_3.\Theta.N\Theta_2} + aq$, lichtgelbes, ziemlich lösliches Krystallpulver. — Es sind also jetzt folgende Basen des Platins bekannt :



$$Pt{}^{NH_3}_{NH_3},\quad Pt{}^{NH_3.NH_3}_{NH_3.NH_3},\quad Pt{}^{NH_3.NH_3}_{-},\quad Pt{}^{NH_3.NH_3}_{NH_3}$$

$$\text{und}\ \overset{II}{Pt_2}{}^{NH_3NH_3}_{NH_3NH_3},\quad \overset{IV}{Pt_2}{}^{NH_3.NH_3}_{NH_3.NH_3},\quad \overset{VI}{Pt_2}\begin{smallmatrix}NH_3.NH_3\\NH_3.NH_3\\NH_3.NH_3\\NH_3.NH_3\end{smallmatrix}.$$

Blomstrand bezeichnet dieselben Platosammin, Platodiammin, Platosemidiammin, Platomonodiammin und Diplatodiammin, Diplatosindiammin, Diplatindiammin. Diese Basen (aufser der letzten) unterscheidet Blomstrand als Basen des *Platosums* von den *Platinbasen*, zu welchen noch Cl, Br, $\Theta$H u. s. w. an das Platin hinzugetreten ist.

Hexatomige Iridiumverbindungen. W. Gibbs (1) hat Seine Untersuchungen über die Platinmetalle fortgesetzt und in einer kurzen Mittheilung eine

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 280 (Corr.).

Reihe von hexatomigen Verbindungen des Iridiums beschrieben, welche mit den sogenannten salpetrigs. Kobaltsalzen grofse Aehnlichkeit zeigen : Hexatomige Iridiumverbindungen.

$Ir_{22}(N\Theta_2)_{12}K_6 + 2\,\Theta H_2$ } beide gut krystallisirt, blafsgrünlich-gelb und
$Ir_{22}(N\Theta_2)_{12}Na_6 + 2\,\Theta H_2$ } ziemlich leicht löslich in Wasser.

$Ir_{22}(N\Theta_2)_8Cl_4Na_4 + 2\,\Theta H_2$ weifses, gebrannter Magnesia ähnliches, wenig lösliches Pulver.

$Ir_{22}(N\Theta_2)_{12}Co_2(NH_3)_{12}$ }
$Ir_{22}(N\Theta_2)_{12}Co_2(NH_3)_{10}$ } unlösliche krystallinische Verbindungen.

$Ir_{22}(N\Theta_2)_{12}Hg_3$ blafs-gelbliches unlösliches Pulver, wird beim Erhitzen tief-gelb, beim Erkalten wieder hell.

$Ir_{22}(N\Theta_2)_{12}H_6$ normale Säure; blafs-gelbe leicht lösliche Nadeln.

$Ir_{22}Cl_{12}K_6 + 3\,(Ir_{22}(N\Theta_2)_{12}K_6)$ schon von Lang beschrieben, weifses unauflösliches Pulver.

Diese Verbindungen zeichnen sich durch eine grofse Beständigkeit aus; wahrscheinlich existiren noch Salze, in denen $N\Theta_2$ und Cl sich in verschiedenen Verhältnissen ersetzen.

S. P. Sadtler (1) hat einige Iridiumäthylenverbindungen dargestellt. Concentrirtes Iridiumchlorid reagirt auf absoluten Alkohol und nach Zusatz von Chlorkalium resp. Chlorammonium scheiden sich $IrCl_4(C_2H_4)_2(KCl)_2$ und $IrCl_4(C_2H_4)(NH_4Cl)_2$ mit 2 oder 3 Mol. $H_2\Theta$ in braunrothen Krystallen ab. Iridiumäthylenverbindungen.

(1) Sill. Am. J. [3] 2, 338; Chem. News 24, 280; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 681 (Corr.).

# Organische Chemie.

---

Allgemeines. Synthesen durch nascirende Ameisensäure.

E. Carstanjen und A. Schertel (1) haben untersucht, ob Ameisensäure im Augenblick des Entstehens sich zu zweiatomigen Radicalen hinzuaddiren kann. — Es wurde Aethylen in raschem Strom durch ein kochendes Gemisch von 25 g Cyankalium, 50 g Kali und 250 g Wasser geleitet und das austretende Gas zur Prüfung auf Aethylamin in Salzsäure aufgefangen, von der es fast ganz absorbirt wurde. Nach dem Verdampfen derselben und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol wurde ein Platinsalz erhalten, das 41 Proc. Pt enthielt, während sich für salzs. Aethylaminplatinchlorid 39·7 Proc. Pt berechnen. Der Retorteninhalt wurde mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt, aus dem Destillat der gröfste Theil der gebildeten Ameisensäure als schwerlösliches Bleisalz abgeschieden, die Mutterlauge hiervon von Neuem mit Schwefelsäure destillirt und die in diesem Destillat noch vorhandene Ameisensäure durch Kochen mit Quecksilberoxyd zerstört. Aus der mit Schwefelwasserstoff behandelten und mittelst kohlens. Silber neutralisirten Flüssigkeit

(1) J. pr. Chem. [2] **4**, 51; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 564; Bull. soc. chim. [2] **16**, 305; Chem. Soc. J. [2] **9**, 897.

wurden sehr kleine Mengen der charakteristischen Nadeln von propions. Silber erhalten, deren Menge jedoch zur Analyse nicht ausreichte. Auch durch Einleiten von Aethylen in eine auf 110 bis 120° erhitzte Mischung von Glycerin und Oxalsäure, Destilliren mit Wasser und Behandeln des Destillates wie oben wurden ebenfalls kleine Mengen desselben in Nadeln krystallisirenden Silbersalzes gewonnen.

N. Bunge (1) hat die *Einwirkung der Dämpfe von Königswasser auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen* untersucht in der Hoffnung, durch das in denselben enthaltene Chlorazotyl NΘCl Nitrosoverbindungen zu erhalten. Die Königswasserdämpfe, welche durch Chlorcalcium getrocknet wurden, wirkten in der Mehrzahl der Fälle wie Chlor. Bei Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur entstand aus *Naphtalin* $Є_{10}H_8Cl_4$ und $Є_{10}H_7Cl_5$, aus *Phenol* $Є_6H_3Cl_3Θ$, aus *Xylol* gechlorte Producte. *Benzoësäure* wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Aus mit Eis gekühltem *Amylen* wurde eine schwere Flüssigkeit erhalten, welche ihrer leichten Zersetzbarkeit halber nicht gereinigt werden konnte. Sie enthielt Chlor und Stickstoff und gab bei der Reduction mit Zink und Salzsäure Ammoniak. Königswasserdämpfe gegen org. Verbindungen.

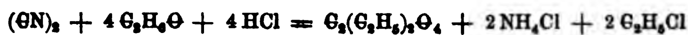
---

G. Gore (2) hat eine Anzahl von Körpern auf ihre Fähigkeit, sich in flüssigem Cyan zu lösen, untersucht. Von den 132 in dieser Richtung geprüften Substanzen wurden nur die folgenden 14 gelöst: Campher, Chloralhydrat, Jod, Pikrinsäure, weifser Phosphor, Benzoëharz, Asa foetida, Gummigutt, die Chlorkohlenstoffe $ЄCl_4$, $Є_2Cl_2$, $Є_2Cl_4$, $Є_2Cl_6$ und Schwefelkohlenstoff. Wasser wurde nur wenig aufgenommen. Cyanverbindungen. Cyan, Lösungsfähigkeit des flüssigen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 289 (Corr.); im Ausz. Bull. soc. chim. [2] **16**, 149. — (2) Chem. News **24**, 303.

Cyan gegen alkoholische Salzsäure.

J. Volhard (1) hat das *Verhalten des Cyans gegen alkoholische Salzsäure* untersucht. Da nach Schmitt und Glutz (2) beim Einleiten von Cyan in wässerige Salzsäure Oxamid gebildet wird, so war zu erwarten, dafs bei Anwendung von alkoholischer Salzsäure Diäthyloxamid entstehen würde. Leitet man Cyangas in absoluten Alkohol, der zuvor mit Salzsäuregas gesättigt wurde, so scheidet sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung rasch Salmiak aus, dem nur dann, wenn der Alkohol nicht vollständig mit Salzsäure gesättigt war, Oxamid beigemengt ist. Die aus der Krystallmasse mit absolutem Alkohol ausgezogene Flüssigkeit enthält keine Oxalsäure und keinen Aethyläther, aber Oxalsäure-äthyläther und Chloräthyl, welche nach der Gleichung :



$$(CN)_2 + 4\,C_2H_6O + 4\,HCl = C_2(C_2H_5)_2O_4 + 2\,NH_4Cl + 2\,C_2H_5Cl$$

entstanden; daneben wird etwas Ameisensäureäthyläther gebildet.

Ferridcyankalium.

Zur Darstellung von *Ferridcyankalium* empfiehlt W. T. Wenzell (3), eine Lösung von 1 Th. Kaliumdichromat und 5·72 Th. Ferrocyankalium in 60 Th. Wasser mit 3 Th. Salzsäure vom spec. Gew. 1·16 so lange unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers zu kochen, als noch durch Eisenchlorid Ferrocyankalium angezeigt wird, und die vom Chromoxyd abfiltrirte Lösung zur Krystallisation zu bringen.

Herm. Vogel (4) beobachtete, dafs *Ferridcyankalium* in wässeriger Lösung durch die Einwirkung des Sonnenlichtes in Ferrocyankalium übergeführt wird. Mit 10procentiger Ferridcyankaliumlösung imprägnirtes und

(1) Ann. Chem. Pharm. **158**, 118; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 290; Zeitschr. Chem. 1871, 279; Bull. soc. chim. [2] **15**, 192; Chem. Soc. J. [2] **9**, 388. — (2) Jahresber. f. 1868, 300. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **1**, 927. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 90; Dingl. pol. J. **199**, 323; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] **15**, 192; Chem. Centr. 1871, 114, 221; Chem. Soc. J. [2] **9**, 303.

m Dunkeln getrocknetes Papier gab, unter einem Negativ belichtet, bei kurzer Lichteinwirkung nur schwache Spuren eines Bildes, das jedoch durch Einwirkung einer Lösung von Eisenchlorid oder eines Uranoxydsalzes mit kräftig blauer resp. angenehm brauner Farbe hervortrat. Belichtet man Ferridcyankaliumpapier sehr lange unter einem Negativ, so tritt schliefslich ein blasses schwarzblaues Bild auf, das sich durch blofses Waschen in Wasser leicht fixiren läfst. Es empfiehlt sich, Lösungen von Ferridcyankalium im Dunkeln resp. nur bei Lampenlicht abzudampfen und in gelben Flaschen aufzubewahren. — Hieran anknüpfend, weist Aug. Vogel (1) auf die 1862 von Ihm (2) mitgetheilten ähnlichen Beobachtungen von Kirmayer hin. — Uebrigens bemerkt Herm. Vogel (3) selbst, dafs die Lichtempfindlichkeit des Ferridcyankaliums schon von Schönbein (4) 1846 constatirt wurde.

Cyanverbindungen des Berylliums.

F. Toczynsky (5) hat einige *Cyanverbindungen des Berylliums* untersucht. — *Cyanberyllium* scheint höchstens in sehr verdünnter Lösung bestehen zu können. Die Beryllerde ist in Blausäure unlöslich und durch Zersetzung von Cyanbaryum mit schwefels. Beryllium entsteht eine nur Spuren von Cyanberyllium enthaltende Lösung. *Ferrocyanberyllium* wurde als hellgrüne Masse durch Zersetzung von Ferrocyanbaryum mit schwefels. Beryllium erhalten. *Ferridcyanberyllium,* aus dem vorigen Salze mit Chlor erhalten, bildet eine olivengrüne Masse oder verzweigte Krystalle, welche sich leicht zersetzen. *Schwefelcyanberyllium* scheint Krystalle zu bilden; beim Verdunsten der Lösung bei 100° scheidet sich Pseudoschwefelcyan ab und entsteht ein zäher Syrup. Die Reindarstellung von *Nitroprussidberyllium* gelang nicht. *Berylliumplatincyanür* $BePt(CN)_4$ wurde

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 164; Chem. Centr. 1871, 193. — (2) Jahresber. f. 1864, 233. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 164 Anm. — (4) Pogg. Ann. **67**, 87. — (5) Zeitschr. Chem. 1871, 276; Chem. Centr. 1871, 564; Chem. Soc. J. [2] **9**, 1018.

Cyanverbindungen des Berylliums.

aus Baryumplatincyanür mittelst schwefels. Beryllium dargestellt und durch Lösen in einem Gemenge von Alkohol und Aether gereinigt. Bei langsamem Verdampfen bildet es gekrümmte Krystalle, bei raschem mikroskopische, eingeschnürten Zellen ähnliche Körper. Unterhalb 30° ist das Salz wasserhaltig und goldgelb, bei 30° wird es orange und in höherer Temperatur zeigt es rothe und grüne Farben. *Beryllium-Magnesiumplatincyanür* $BeMg_2Pt_3(CN)_{12} + 16H_2O$ krystallisirt aus einem Gemenge von Magnesiumplatincyanür und Berylliumplatincyanür in farblosen Krystallen, zugleich entstehen jedoch rothgrüne dichroïtische, sowie gelbe und rothe, Beryllium und Magnesium enthaltende Doppelverbindungen, welche dem Magnesiumplatincyanür sehr ähnlich sind. Alle diese Salze krystallisiren in kugelförmig gruppirten Nadeln. *Beryllium-Baryumplatincyanür* konnte nicht erhalten werden.

Kohlenoxydcyanür, versuchte Darstellung.

E. Carstanjen und A. Schertel (1), sowie W. Fr. Gintl (2) haben versucht, *Kohlenoxydcyanür* $CO(CN)_2$ darzustellen. Nach Carstanjen und Schertel entsteht beim Erhitzen von Cyanquecksilber in einem Strome von Kohlenoxyd und Durchleiten des Gasgemenges durch abgekühlte U-Röhren kein Kohlenoxydcyanür und läfst sich Kohlenoxyd auch im directen Sonnenlicht nicht mit Cyan vereinigen. Cyansilber und Chlorkohlenoxyd wirken nach Gintl in folgender Weise auf einander ein :



$$AgCN + COCl_2 = AgCl + CNCl + CO.$$

Cyansäure.

Basarow (3) beobachtete, dafs bei *Einwirkung von Natriumamalgam auf* eine Lösung von *Kaliumcyanat*, wobei von Zeit zu Zeit mit Salzsäure neutralisirt wurde, *Formamid* $COH.NH_2$ entsteht und schliefst hieraus, dafs der Cyansäure wahrscheinlich die Formel $CO.NH$ zukommt.

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 49; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 548; Chem. Soc. J. [2] 9, 900. — (2) J. pr. Chem. [2] 4, 362; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 826. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 409 (Corr.).

Isomeres Kaliumcyanat.

A. Bannow (1) erhielt durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf Paracyan ein Salz von der Zusammensetzung des Kaliumcyanates, das sich aber von dem auf gewöhnliche Weise dargestellten Cyanat wesentlich dadurch unterscheidet, dafs es aus Alkohol in langen dünnen Nadeln krystallisirt. In fast allen Reactionen dagegen, sowie in der leichten Zersetzbarkeit stimmt es mit dem bekannten Cyanat überein, nur liefert eine mit Alkali längere Zeit behandelte Lösung des Salzes nach dem Neutralisiren mit Silbernitrat einen weifsen lichtbeständigen Niederschlag $C_2N_3Ag$, der als die Silberverbindung der vielleicht nach der Gleichung :



$$3\,CNOH = H_2CO_3 + C_2N_3H$$

entstandenen Substanz $\left.{CN \atop CN}\right\}NH$ aufgefafst werden kann. Das neue Salz entsteht neben gewöhnlichem Cyanat beim Schmelzen von Paracyan mit Cyankalium unter Luftzutritt. Es scheint sich vorzugsweise bei Processen zu bilden, welche bei niedriger Temperatur Kaliumcyanat liefern können, und erhält man es daher beim Einleiten von Chlorcyan in starke wässerige Kalilauge. Der aus dem Silbersalz mit Jodäthyl dargestellte Aether liefs sich in der Kälte nicht vom Jodsilber trennen und ging beim Erhitzen in gewöhnlichen Cyansäure-Aethyläther über. Während bei den Kaliumsalzen eine Umwandlung durch Wärme nicht stattfindet, verwandelt sich nach Versuchen von Melms Kaliumcyanat beim Erhitzen mit Jodcyan in das neue Salz, zu welcher Umlagerung nach Bannow schon eine kleine Menge von Jodcyan genügt.

Isodicyansäureäther (Phenyldicyanat).

A. W. Hofmann (2) hat den aus Phenylcyanat bei Berührung mit Triäthylphosphin entstehenden Körper (3)

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 253; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 460; Chem. Centr. 1871, 339; Bull. soc. chim. [2] **15**, 194; Chem. Soc. J. [2] **9**, 391. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 246; Berl. Acad. Ber. 1871, 133; Zeitschr. Chem. 1871, 457; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 339; Bull. soc. chim. [2] **15**, 195; Chem. Soc. J. [2] **9**, 392. — (3) Jahresber. f. 1870, 405.

Isodicyansäureäther (Phenyldicyanat).

näher untersucht und Seine früher ausgesprochene Ansicht, daſs derselbe als *Phenyldicyanat* $\left.\begin{matrix}(C\Theta)_2\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2$ aufzufassen sei, bestätigt gefunden. Bei der Destillation, welche kaum einer sehr hohen Temperatur bedarf, verwandelte sich der starre Körper wieder in flüssiges Phenylcyanat, das nach 24 Stunden wieder vollständig in die starre Verbindung überging. Bei Versuchen, Phenylcyanat, das mehrere Wochen lang unverändert flüssig geblieben war, durch Einwerfen einiger Krystalle des Dicyanats zu polymerisiren, blieb selbst nach wochenlanger Berührung ein Theil des flüssigen Cyanates unverändert. In Aether löst sich das Dicyanat nur äuſserst wenig und erst nach längerem Kochen; man erhält es aus dieser Lösung durch Abkühlen und Verdampfen rein als sehr dünne, schön irisirende Blättchen. Bei längerem Kochen mit Alkohol löst es sich plötzlich und beim Erkalten scheiden sich feine Nadeln von *Diphenylallophansäure-Aethyläther* $2\,[C(C_6H_5))N\Theta]$, $C_2H_6\Theta$ aus, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden. Demnach verhält sich das Phenyldicyanat gerade so wie das gewöhnliche Phenylcyanat, das seinerseits unter Bindung von 1 Mol. Alkohol ein Urethan liefert. Der Diphenylallophansäure-Aethyläther ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Aether, schmilzt bei 98° und spaltet sich beim Destilliren in Alkohol und Phenyldicyanat, das fast vollständig in einfaches Cyanat übergeht. Der auf analoge Weise erhaltene *Diphenylallophansäure-Methyläther* bildet schwerlösliche Krystallnadeln, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden. Schmelzp. 231°. Der *Diphenylallophansäure-Amyläther* bildet farblose, geruchlose, in Wasser unlösliche, in Aether und in Alkohol leicht lösliche Krystalle, welche bei 58° schmelzen. Die Verbindung bleibt oft lange flüssig. Mit Amylmercaptan vereinigt sich das Dicyanat zu *geschwefeltem Diphenylallophansäure-Amyläther* $2\,[C(C_6H_5)N\Theta]$, $C_5H_{12}S$; bei 120° wirken beide Körper nicht auf einander

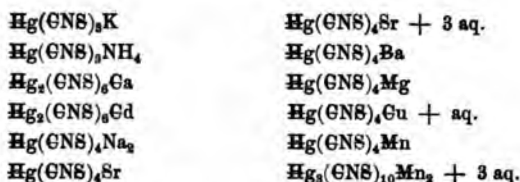
Isodicyansäureäther (Phenyldicyanat).

ein, aber bei 160° entsteht eine zähe Flüssigkeit, die allmälig zu einer weifsen Krystallmasse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether erhält man lange, biegsame, geruchlose, in Wasser unlösliche Nadeln, welche schon bei 70° schmelzen. Bei mehrstündigem Digeriren von Dicyanat mit überschüssigem Phenol in ätherischer Lösung bei 150° entsteht durch Spaltung des Dicyanates und Einigung der abgespalteten Cyanatmoleküle mit *Phenol-Phenylcarbaminsäure-Phenyläther* $G_{13}H_{11}NO_2$. In Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche, bei Berührung mit siedendem Wasser schmelzende Nadeln. Schmelzp. der trockenen Krystalle : 122°. Durch Einwirkung von gleichen Mol. von Dicyanat und Phenol in ätherischer Lösung bei 150° entsteht dieselbe Verbindung, indem die Hälfte des gebildeten Phenylcyanates frei wird. Der auf diese Weise erhaltene Phenylcarbaminsäure-Phenyläther ist identisch mit dem direct aus Phenylcyanat und Phenol dargestellten Körper. Beim Uebergiefsen von fein gepulvertem Dicyanat mit alkoholischer Ammoniaklösung bildet sich sofort *Diphenylbiuret* $C_2(C_6H_5)_2H_3N_3O_2$. In Aether schwerlöslich, unlöslich in Wasser, löst sich in Alkohol leichter auf und scheidet sich aus der heifs gesättigten Lösung in wohlausgebildeten Prismen mit pyramidaler Abstumpfung ab; Schmelzp. 165°. Durch längeres Digeriren gleicher Moleküle von Dicyanat und Anilin auf dem Wasserbade entsteht *Triphenylbiuret* $C_2(C_6H_5)_3H_2N_3O_2$, welches jedoch von dem von Schiff (1) beschriebenen verschieden ist. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es Prismen mit gerader Endfläche, die bei 147° schmelzen. Erhitzt man Dicyanat mit überschüssigem Anilin zum Sieden, so geht das zunächst gebildete Triphenylbiuret durch weiteren Hinzutritt von zwei Mol. Anilin in *Diphenylharnstoff* über.

Doppelsalze des Schwefelcyanquecksilbers.

Th. Nordström (2) hat die folgenden *Doppelsalze des Schwefelcyanquecksilbers* dargestellt und analysirt :

(1) Jahresber. f. 1870, 796. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 989 (Corr.).



| | |
|---|---|
| $Hg(CNS)_3K$ | $Hg(CNS)_4Sr + 3\,aq.$ |
| $Hg(CNS)_3NH_4$ | $Hg(CNS)_4Ba$ |
| $Hg_2(CNS)_6Ca$ | $Hg(CNS)_4Mg$ |
| $Hg_2(CNS)_6Cd$ | $Hg(CNS)_4Cu + aq.$ |
| $Hg(CNS)_4Na_2$ | $Hg(CNS)_4Mn$ |
| $Hg(CNS)_4Sr$ | $Hg_3(CNS)_{10}Mn_2 + 3\,aq.$ |

Isoschwefelcyankalium.

A. Fleischer (1) erhielt die dem gewöhnlichen Schwefelcyankalium isomere Modification, das *Isoschwefelcyankalium,* durch Behandlung von Persulfocyansäure mit alkoholischer Kalilösung als körnige, gelbliche Masse, welche durch Kochen mit sehr starkem Weingeist gereinigt wurde. Dabei wurde es fast weiſs, zeigte aber immerhin einen Stich in's Gelbliche. Es ist in Wasser sehr leicht und unter Kälteerzeugung löslich, ist in starkem Alkohol fast unlöslich, in sehr schwachem Alkohol löslich und krystallisirt unter gewissen Umständen aus alkoholischen Lösungen in sehr kleinen, zu kleinen Bündeln vereinigten Nadeln. Nach hinlänglichem Trocknen über Schwefelsäure ist es frei von Wasser. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure krystallisirt es in sehr harten Krystallen von der Zusammensetzung $2\,KCSN + H_2O$, welche jedoch nicht wohl ausgebildet erhalten wurden. Aus concentrirten Lösungen wird durch verdünnte Säuren sogleich, aus verdünnten erst nach einiger Zeit ein gelber Körper abgeschieden, in den sich auch das trockene Salz durch Säuren ohne bemerkbare Gasentwicklung verwandelt. Eisenchlorid erzeugt in neutralen wässerigen Lösungen des Salzes eine braune Färbung, die bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid oder heftigem Schütteln verschwindet. Bei längerem Stehen scheidet sich aus dieser Flüssigkeit ein gelber, pulveriger, manchmal eigenthümlich krystallinischer Körper aus. In saurer Lösung ent-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 190; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 378; Chem. Centr. 1871, 213; Bull. soc. chim. [2] **15**, 193; Chem. Soc. J. [2] **9**, 391.

steht durch Eisenchlorid keine Färbung oder Niederschlag, aber bei längerem Stehen, sowie auch beim Kochen färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth, unter gleichzeitiger Abscheidung jenes gelben Körpers. Salpeters. Silber giebt mit einer wässerigen Lösung von Isoschwefelcyankalium einen gelben, in Ammoniak kaum löslichen Niederschlag, der bei längerem Stehen tief grün wird. Basisch-essigs. Blei giebt einen gelben Niederschlag, schwefels. Kupfer einen grünlich-gelben, schwefels. Kobalt einen braungrünen, schwefels. Nickel einen röthlichen, schwefels. Cadmium einen weifsgelben, Zinnchlorür einen tiefgelben voluminösen, Quecksilberchlorid einen weifsen voluminösen, endlich salpeters. Quecksilberoxydul einen schwarzen. Die Kalium- und Silberverbindung entwickelt beim Stehen mit Jodäthyl einen dem Senföl ähnlichen Geruch. Durch öfteres Abdampfen der wässerigen oder schwach alkoholischen Lösung wird ein beträchtlicher Theil von Isoschwefelcyankalium in gewöhnliches Schwefelcyankalium verwandelt. Beim Schmelzen geht das Isoschwefelcyankalium vollständig in das gewöhnliche Salz über. Isoschwefelcyankalium.

Nach Beobachtungen von A. Fleischer (1) entsteht in einer alkoholischen Lösung von *Persulfocyansäure* durch salpeters. Silber ein gelber, durch Quecksilberchlorid ein weifser Niederschlag; mit Quecksilberoxyd gekocht scheidet sich beim Erkalten ein schön krystallisirtes Quecksilbersalz aus; mit Jod wurden sehr schöne, eigenthümlich goldglänzende Krystalle erhalten. Persulfocyansäure.

(1) In der S. 364 mitgetheilten Abhandlung.

Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe. Normale Paraffine.

C. Schorlemmer (1) hat Seine im vorigen Jahresbericht S. 499 besprochene Untersuchung fortgesetzt. Er fand, dafs bei Behandlung der Paraffine mit Chlor unter verschiedenen Bedingungen ein Gemisch von secundärem und primärem Chlorid gebildet wird. Da es sich zeigte, dafs bei Einwirkung von Chlor auf den Dampf von Hexan die Bildung chlorreicherer Producte fast gänzlich vermieden wird, so wurde diese Methode stets bei der Untersuchung der anderen Kohlenwasserstoffe angewandt. Während weder das Gemisch der Chloride noch das der daraus dargestellten Acetate sich nur annähernd durch fractionirte Destillation in seine Bestandtheile zerlegen läfst, können die durch Verseifung der letzteren mit Kali erhaltenen Alkohole leicht in zwei fast constant siedende Theile geschieden werden. Eine vollständige Trennung der Alkohole wurde jedoch nicht erreicht. Der Siedepunkt des primären Alkohols liegt etwa 10° höher als der des secundären. — Bezüglich des *Pentans* $C_5H_{12}$ bestätigt Schorlemmer die Angabe von Warren (2), dafs im Steinöl zwei isomere Kohlenwasserstoffe $C_5H_{12}$ enthalten sind, von denen der eine bei 30°, der andere bei 37° siedet. Es bezieht sich daher die von Schorlemmer (3) früher gegebene Beschreibung des bei 35° siedenden Pentans auf ein Gemenge beider Kohlenwasserstoffe. Das aus constant bei 37 bis 39° siedendem Pentan durch Einwirkung von Chlor erhaltene Gemenge der Chloride siedete zwischen 95 und 110° (Hauptmenge zwischen 100 bis 102°). Durch Zersetzung mit Kaliumacetat wurde daraus das bei 39 bis 40° siedende Pentylen und die zwischen 135 und 145° siedenden Pentyl-

(1) Vorl. Mittheil. Lond. R. Soc. Proc. **19**, 487; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 395 u. 564; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 509; Am. Chemist [2] **2**, 58; Bull. soc. chim. [2] **15**, 208; Chem. Centr. 1871, 389; Chem. News **22**, 253; Chem. Soc. J. [2] **9**, 396; ausführl. Mittheil. Ann. Chem. Pharm. **161**, 263. — (2) Jahresber. f. 1865, 514 (Chem. News **12**, 98). — (3) Jahresber. f. 1866, 526.

acetate erhalten. Die daraus abgeschiedenen Alkohole liefsen sich leicht in einen bei 120 bis 122° und einen zwischen 134 und 137° siedenden Theil zerlegen. Bei der Oxydation der Alkohole mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure entstanden Methylpropylketon $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right\}CO$, normale Valeriansäure und wenig bei 134 bis 137° siedender normaler Valeriansäureamyläther. Das *Methylpropylketon* siedet bei 102 bis 105°, verbindet sich mit Alkalidisulfiten und liefert bei der Oxydation Essigsäure, Propionsäure und wenig Kohlensäure. — Es wurde schon im vorigen Jahresbericht S. 500 mitgetheilt, dafs Schorlemmer aus dem *Hexan des Steinöls* vom Siedepunkt 70° primären und einen secundären Hexylalkohol erhielt. Letzterer lieferte bei der Oxydation *Methylbutylketon* von den Eigenschaften des von Erlenmeyer und Wanklyn (1) durch Oxydation des secundären Hexylalkohols aus Mannit gewonnenen Acetons. Die durch Oxydation des primären Hexylalkohols erhaltene *Capronsäure* siedete zwischen 200 und 205° und hatte einen sauren schweifsartigen Geruch. Das Silbersalz $C_6H_{11}AgO_2$ wurde als weifser Niederschlag erhalten, der aus kochendem Wasser in kleinen Nadeln krystallisirt. Das Calciumsalz ist in heifsem Wasser löslicher, als in kaltem und scheidet sich beim Abkühlen der heifs gesättigten Lösung in glänzenden Blättchen aus; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisirt es in verzweigten Nadeln. Das Baryumsalz konnte auf keine Weise krystallisirt erhalten werden, sondern schied sich beim Verdampfen der wässerigen wie der weingeistigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sowohl als bei höherer als amorphe Haut aus und trocknete schliefslich gummiartig ein. — *Hexan aus Mannit.* Das von Erlenmeyer und Wanklyn durch Er-

Normale Paraffine.

(1) Jahresber. f. 1861, 731.

Normale Paraffine. hitzen des aus Mannit dargestellten secundären Hexyljodids mit Zink und Wasser dargestellte Hexan erhielt Schorlemmer durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf dieses Jodid bei gewöhnlicher Temperatur. Das Product enthielt etwas Hexylen und wenig Dihexyl. Durch fractionirte Destillation, Abscheidung des Hexylens als Dibromid, Behandlung mit Salpeterschwefelsäure und Rectification über Natrium wurde das Hexan rein erhalten. Es siedet constant bei 71·5°; spec. Gew. bei 17° = 0·6630. Die Oxydationsproducte der aus demselben in oben beschriebener Weise dargestellten Alkohole bestanden aus bei 127° siedendem *Methylbutylketon*, das bei weiterer Oxydation Essigsäure und normale Buttersäure lieferte, und *Capronsäure*, die bei 201 bis 204° destillirte und denselben Geruch wie die aus Steinöl besafs. Das Calciumsalz derselben zeigte dieselben Eigenschaften wie das aus dem Steinöl dargestellte; des Baryumsalz dagegen krystallisirte aufserordentlich leicht in Tafeln oder breiten Nadeln. Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dafs das Hexan aus Mannit, eben so wie das Hexan aus Steinöl ein normaler Kohlenwasserstoff ist (1). Das bei der Darstellung des Hexans aus Mannit entstehende *Dihexyl* $Є_{12}H_{26}$ siedet bei 201° und hat bei 17° ein spec. Gew. = 0·7738. — *Normales Dipropyl.* Auf ein Gemenge von Propyljodid mit wasserfreiem Aether wirkt Natrium noch nicht beim Erhitzen am Rückflufskühler ein. Um vollständige Zersetzung des Jodids herbeizuführen mufste auf 140 bis 150° erhitzt werden. Das gereinigte Dipropyl ist eine bewegliche Flüssigkeit, die bei 69 bis 71° siedet und bei 17° ein spec. Gew. = 0·6630 hat. Es

(1) Die Thatsache, dafs das Hexan aus Mannit sowie mehrere Derivate desselben einige Grade höher sieden als die entsprechenden Verbindungen aus Steinöl und das verschiedene Verhalten der zwei Baryumsalze beruht entweder darauf, dafs die aus Steinöl erhaltenen Körper, wie es sehr wahrscheinlich ist, nicht ganz reine Verbindungen sind, oder es liegt hier ein Fall von feinerer Isomerie vor, für den noch keine Erklärung gegeben werden kann.

hat demnach dieselben physikalischen Eigenschaften, wie die zwei vorher beschriebenen Hexane. — Die aus *Heptan* vom Siedepunkt 97·5 bis 99° aus Steinöl erhaltenen gemischten Chloride siedeten zwischen 145 und 160°. Die zwischen 175 und 185° siedenden Acetate lieferten mit Aetzkali zersetzt die Alkohole, von denen der secundäre bei 160 bis 162° und der primäre bei 170 bis 175° siedet. Die Oxydationsproducte derselben bestanden aus Methylpentylketon $CH_3$-$C\Theta$-$C_5H_{11}$ und *Oenanthylsäure* $C_7H_{14}\Theta_2$, die in ihren Eigenschaften vollständig mit der aus Ricinusöl erhaltenen übereinstimmt. Das *Methylpentylketon* ist eine angenehm riechende, bei 150 bis 152° siedende Flüssigkeit. Es verbindet sich mit Alkalidisulfiten und liefert bei der Oxydation Essigsäure und normale Valeriansäure. Es folgt daraus, dafs das Heptan des Steinöls ein normaler Kohlenwasserstoff ist. — *Normales Dibutyl oder Octan* : Normales Butyljodid, nach Lieben und Rossi's Methode aus Buttersäure dargestellt, wird von Natrium leicht in Dibutyl verwandelt. Dieses siedet bei 123 bis 125° und hat bei 17° das spec. Gew. 0·7032. Es scheint demnach, dafs es identisch ist mit dem von Schorlemmer (1) aus Methylhexylcarbinol und aus Sebacinsäure erhaltenen Octan, sowie mit dem von Zincke (2) aus primärem Octylalkohol dargestellten. Demnach gehört wohl auch das von Zincke als Nebenproduct bei der Darstellung des Octans erhaltene Dioctyl zu den normalen Paraffinen, von denen jetzt folgende bekannt sind :

Normale Paraffine.

| | | Siedepunkte | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Gef. im Mittel | Berechn. | Differenz |
| $CH_4$ | Methan | | | |
| $C_2H_6$ | Aethan | | | |
| $C_3H_8$ | Propan | | | |
| $C_4H_{10}$ | Butan | 1° | 1° | |
| $C_5H_{12}$ | Pentan | 38° | 38° | 37° |
| $C_6H_{14}$ | Hexan | 70° | 71° | 33° = 37 — 4 |
| $C_7H_{16}$ | Heptan | 99° | 100° | 29° = 33 — 4 |
| $C_8H_{18}$ | Octan | 124° | 125° | 25° = 29 — 4 |
| $C_{12}H_{26}$ | Dodekan | 202° | 201° | 4 × 19° |
| $C_{16}H_{34}$ | Hekdekan | 278° | 278° | 4 × 19° |

(1) Jahresber. f. 1869, 367. — (2) Jahresber. f. 1869, 373.

Bei der Berechnung der Siedepunkte wurde angenommen, dafs die Siedepunktsdifferenz bei den Anfangsgliedern stets um 4$^{0}$ kleiner wird, bis sie in die Differenz 19$^{0}$ übergeht.

Aus salpetrigs. Aminbasen entstehende Alkohole.

Ed. Linnemann (1) weist auf die Regelmäfsigkeit hin, dafs die bei der Zersetzung der salpetrigs. Aminbasen entstehenden Alkohole stets einmal die Methylgruppe mehr enthalten, als die ursprüngliche Aminbase, so lange die Natur der Aminbase die Neubildung einer Methylgruppe bei gleichbleibendem Kohlenstoffgehalt zuläfst. So entsteht aus normalem Propylamin Isopropylalkohol, aus normalem Butylamin Isobutylalkohol, aus Isobutylamin Trimethylcarbinol. Läfst aber die Natur der Aminbase die Neubildung einer Methylgruppe nicht mehr zu, so entsteht bei der Zersetzung der salpetrigs. Aminbase der zugehörige Alkohol : so aus Isopropylamin Isopropylalkohol; aus Trimethylcarbinolamin Trimethylcarbinol. Linnemann ist der Ansicht, dafs sich hiernach die Constitution des Allylalkohols beurtheilen lassen werde, was B. Tollens (2) bestreitet.

Neue Klasse von Alkoholen; Acetylbenzolalkohol.

C. Graebe (3) machte Mittheilung über eine *neue Klasse von Alkoholen*, welche die Gruppe $ƟƟ\text{-}ƟH_2\text{-}ƟH$ enthalten. Er stellte aus Acetylbenzol (Acetophenon) durch Einleiten von Chlor bei Siedetemperatur und nachheriges Fractioniren *Chloracetylbenzol* $Ɵ_6H_5ƟƟCH_2Cl$ dar und erhielt hieraus durch Erwärmen mit einer Lösung von Natriumcarbonat oder Bleioxydhydrat und Wasser neben anderen Producten den *Acetylbenzolalkohol* $Ɵ_6H_5ƟƟƟH_2ƟH$. — Das *Chloracetylbenzol* schmilzt bei 41$^{0}$, siedet bei 246$^{0}$, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Tafeln. Es besitzt einen stechenden, die Augen heftig reizenden

(1) Ann. Chem. Pharm. **160**, 251. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 72. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 34; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 86; Bull. soc. chim. [2] **15**, 100; Chem. Soc. J. [2] **9**, 222.

Geruch, färbt sich am Licht rasch grün, geht durch Oxydationsmittel in Benzoësäure über und wird durch kochendes Wasser nicht verändert; erhitzt man aber in zugeschmolzenen Röhren höher, so bildet sich Salzsäure und ein sehr hoch siedender fester Körper. Beim Kochen mit alkoholischer Lösung von Kaliumacetat liefert es das *Acetat des Acetylbenzolalkohols* $C_8H_5COCH_2(OC_2H_3O)$, das aus verdünntem Alkohol in grofsen rhombischen Tafeln krystallisirt, die in Wasser unlöslich sind, sich aber leicht in Alkohol und Aether lösen. Es schmilzt bei 44°, siedet bei 270°, färbt sich nicht im Licht und besitzt (von Chloracetylbenzol vollkommen befreit) einen angenehmen aromatischen Geruch, der die Augen nicht reizt. Bei Einwirkung von alkoholischer Kalilösung liefert es den *Acetylbenzolalkohol*. Dieser wurde noch nicht ganz rein erhalten; er riecht angenehm und löst sich nicht in Alkalien.

J. Pierre und E. Puchot (1) haben Ihre Untersuchungen über die *bei der Gährung* (aus Runkelrüben, Getreidearten, Melasse, Aepfel) *entstehenden Alkohole und mehrere Derivate derselben* ausführlich mitgetheilt. Unter den Gährungsproducten wurde Essigsäureäthyläther aufgefunden. Das Wesentliche Ihrer Untersuchung findet sich, soweit diefs nicht schon früher (2) mitgetheilt wurde, in folgender Tabelle zusammengestellt : Gährungsalkohole und Derivate.

(1) Ann. chim. phys. [4] **22**, 234; Ann. Chem. Pharm. **151**, 299; **153**, 259; **155**, 362; **163**, 253. Die auf die Halogenverbindungen bezüglichen Abhandlungen finden sich auch : Compt. rend. **73**, 279 u. 832; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] **15**, 227 u. **16**, 114; Zeitschr. Chem. 1871, 414 u. 442; Chem. Centr. 1871, 514. — (2) Jahresber. f. 1868, 484; f. 1869, 523; f. 1870, 421.

Gährungsalkohole und Derivate.

| | Propylchlorür $\Theta_3H_7Cl$ | Propylbromür $\Theta_3H_7Br$ | Propyljodür $\Theta_3H_7J$ | Butylchlorür $\Theta_4H_9Cl$ | Butylbromür $\Theta_4H_9Br$ | Butyljodür. $\Theta_4H_9J$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Zur Darstellung wurde verwandt: | 1) $\Theta_3H_7 . \Theta H$ und HCl, oder besser: 2) 240 g $\Theta_3H_7 . \Theta H$, 168 g $PCl_5$. | 100 Thl. $\Theta_3H_7 . \Theta H$, 15 Thl. P und 140 bis 145 Thl. Br. | zu 100 Thl. $\Theta_3H_7 . \Theta H$ und 185 Thl. J werden in sehr kleinen Portionen 15 Th. P zugefügt. | 1) $\Theta_4H_9 . \Theta H$ und HCl, oder besser: 2) 350 g $\Theta_4H_9 . \Theta H$, 175 g $PCl_5$. | 120 Thl. $\Theta_4H_9 . \Theta H$, 15 Thl. P und 140 bis 145 Thl. Br. | 100 g $\Theta_4H_9 . \Theta H$, 150 g J und 15 Thl. P. |
| **Ausbeute:** | **Nach 2) aus 480 g Alkohol, 180 g Chlorür.** | | **Rohproduct 236 g.** | | | **Aus 100 g Alkohol 212 g Jodür.** |
| **Siedepunkt:** | **46·5°** | **72° bei gew. Druck.** | **104·5°** | **69° bei Normaldruck.** | **90·5° bei gew. Druck.** | **122·5°** |
| **Spec. Gewicht bei:** | **0° = 0·9156<br>19·75° = 0·8918<br>39° = 0·8671.** | **0° = 1·3497<br>30·15° = 1·301<br>54·2° = 1·2589.** | **0° = 1·7842<br>9·1° = 1·7674<br>52·6° = 1·6843<br>75·3° = 1·6373.** | **0° = 0·8953<br>27·8° = 0·8651<br>59° = 0·8281.** | **0° = 1·249<br>40·2° = 1·191<br>73·5° = 1·1408.** | **0° = 1·6345<br>8·3° = 1·6214<br>56·7° = 1·5387<br>98·8° = 1·464.** |
| **Sonstige Eigenschaften:** | **Riecht angenehm, doch etwas Knoblauch ähnlich.** | **Riecht angenehm, etwas knoblauchartig. — Färbt sich an der Luft, besonders an feuchter.** | **Riecht angenehm süfslich und schwach nach Knoblanch.** | **Riecht sehr angenehm und sehr schwach nach Knoblauch. Der Dampf schmeckt süfslich.** | **Riecht angenehm ätherisch und schwach nach Knoblauch. Färbt sich an der Luft gelb, namentlich an feuchter.** | **Riecht ätherisch, betäubend und wenig nach Knoblauch.** |

| | Ameisensäure-butyläther $CHO_2, C_4H_9$ | Essigsäurebutyläther $C_2H_3O_2, C_4H_9$ | Valeriansäure-butyläther $C_5H_9O_2, C_4H_9$ | Buttersäure-amyläther $C_4H_7O_2, C_5H_{11}$ | Valeriansäure-methyläther $C_5H_9O_2, CH_3$ | Valeriansäure-äthyläther $C_5H_9O_2, C_2H_5$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Zur Darstellung wurde verwandt: | 300 g $C_4H_9.OH$ 275 g $CHNaO_2$ 310 g $H_2SO_4$. | 100 Thl. $C_4H_9.OH$, 150 Thl. $C_2H_3NaO_2$, 180 Thl. $H_2SO_4$. | 100 Thl. $C_4H_9.OH$, 216 Thl $C_5H_9NaO_2$, 115 bis 120 Th. $H_2SO_4$. | 528 g $C_5H_{11}.OH$, 756 g $C_4H_7KO_2$, 588 g $H_2SO_4$. | 150 g $CH_3.OH$, 700 g $C_5H_9KO_2$, 300 g $H_2SO_4$, 55 g $H_2O$. Oder: Methylalkohol, Valeriansäure und die Hälfte des Gewichtes der Valeriansäure an $H_2SO_4$. | 100 Thl. Weingeist (98 Proc.), 300 Th. $C_5H_9KO_2$, 170 Th. $H_2SO_4$. |
| Ausbeute: | | Aus 280 g Alkohol 390 g roher Aether. | Aus 100 g Alkohol 208 g Rohproduct. | Aus 528 g Alkohol 910 g Rohproduct. | Aus 150 g Alkohol 300 g Aether. | |
| Siedepunkt: | 98·5° | 116.5° bei 764 mm | 173·4° bei Normaldruck. | 170·5° bei 765 mm | 117·25° bei 755 mm | 135·5° bei Normaldruck. |
| Spec. Gewicht bei: | 0° = 0 8845<br>34° = 0 850<br>59·8° = 0 8224<br>83·4° = 0·7962. | 0° = 0·9052<br>37·1° = 0.8668<br>68·9° = 0·8328<br>89·4° = 0·8096<br>99·75° = 0·7972. | 0° = 0·8884<br>49 7° = 0 8438<br>100° = 0·7966<br>155·8° = 0·7428. | 0° = 0·8769<br>55·4° = 0·8264<br>100·2° = 0·7839<br>139·5° = 0·7446. | 0° = 0·9005<br>41·5° = 0·8581<br>64·3° = 0 8343<br>100·1° = 0·7945. | 0° = 0·886<br>55·7° = 0·832<br>99·63° = 0·7843<br>122·5° = 0·7582. |
| Sonstige Eigenschaften: | Riecht ziemlich angenehm ätherisch. | Riecht angenehm, an Bananen, Ananas und gewisse Birnen erinnernd. | Riecht ähnlich wie Valeriansäureäthyläther. | Riecht nach Reinetteäpfeln. | Riecht nach Bananen. | Riecht nach Reinetteäpfeln und Mentha aquatica; reizt zum Husten. |

Gährungsalkohole und Derivate.

Bei der Darstellung des Propylchlorürs und Butylchlorürs aus den Alkoholen mittelst Phosphorsuperchlorid trat beim weiteren Erhitzen des bei 90° resp. bei 125° bleibenden Rückstandes Schaumbildung und Entwickelung mit Chlor verbindbarer Gase ein. Wurde nach dem Aufhören der Gasentwickelung das Erhitzen unterbrochen, so vollzog sich eine sehr lebhafte Reaction, indem von selbst eine noch nicht näher untersuchte Flüssigkeit überdestillirte und in der Retorte zwei Schichten zurückblieben, von denen die unterste Phosphorsäure war. — Der Siedepunkt des *Buttersäurepropyläthers* liegt bei 135·25° (765 mm Druck).

Oxydation tertiärer Alkohole.

A. Butlerow (1) weist auf eine Regelmäfsigkeit hin, welche bei der *Oxydation tertiärer Alkohole* sich zeigt. Hierbei bleibt, ganz wie bei den Acetonen, ein Alkoholradical (und sind verschiedene Radicale vorhanden das einfachste oder eines der einfachsten) mit dem die drei Radicale zusammenhaltenden Kohlenstoffatom verbunden und bildet eine Säure $\text{G}_n\text{H}_{2n}\Theta_2$. Die beiden übrigen Alkoholradicale werden jedes für sich oxydirt und geben (falls sie primäre sind) Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt. Ameisensäure bildet sich dabei nicht, sondern statt dessen Kohlensäure. Das Auftreten von Acetonen erklärt sich durch die Annahme, dafs zuerst eines der Alkoholradicale abgetrennt wird (und zwar das höchste, falls dieselben ungleich), die beiden restirenden aber mit dem bindenden Kohlenstoffatom ein Aceton liefern. — Butlerow (2) glaubte früher gefunden zu haben, dafs bei der *Oxydation des Trimethylcarbinols* sich neben Essigsäure Propionsäure bilde, was obiger Gesetzmäfsigkeit widersprechen würde. Er fand nun bei Wiederholung seiner Versuche, dafs in der That dabei keine Propion-

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 484; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 931; Chem. Centr. 1872, 2. — (2) Jahresber. f. 1865, 462.

säure gebildet wird, sondern *Essigsäure* und *Isobuttersäure*, welch letztere aus dem wässerigen Gemenge zuerst überdestillirt. Das früher für propions. Silber gehaltene Salz erwies sich als ein Doppelsalz von essigs. und isobutters. Silber. Es wurde auch synthetisch erhalten und krystallisirt in matten, dünnen, büschelförmig gruppirten Nadeln, die weder dem essigs., noch propions., noch isobutters. Silber ähnlich sind, auch nicht dem Doppelsalze von essigs. und propions. Silber gleichen. Essigs. Silber verliert seine eigenthümliche Krystallform schon bei Zusatz von wenig isobutters. Silber. Die Bildung der als Nebenproduct auftretenden Isobuttersäure schreibt Butlerow einer ähnlichen Umlagerung zu, nach welcher auch Linnemann (1) Derivate des Trimethylcarbinols aus Isobutylalkohol erhielt.

Nach P. Champion (2) lassen sich durch Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Aethyl-, Amyl- und Caprylalkohol die betreffenden *Salpetersäureäther* darstellen. Salpetersäureäther.

V. v. Richter (3) findet in den gelegentlich Seiner (4) Untersuchung über die Einwirkung von Cyankalium auf Nitroproducte beobachteten Thatsachen eine Bestätigung der schon von Mendelejeff (5) ausgesprochenen Ansicht, dafs die Aether der salpetrigen Säure und die Nitrokörper nicht als verschiedene Körperklassen aufzufassen seien. Nach vorläufigen Versuchen von v. Richter scheint Cyankalium auf *Nitroäthan* (Salpetrigsäure-Aethyläther) und *Nitropentan* (Salpetrigsäure-Amyläther) in derselben Weise einzuwirken, wie auf Chlor-, Brom- und Jodnitrobenzole (6). Aether der salpetrigen Säure.

Ad. Lieben und A. Rossi (7) sowie Ed. Linne- Methylalkohol aus Ameisensäure.

(1) Jahresber. f. 1870, 487. — (2) Compt. rend. **73**, 578; Chem. Centr. 1871, 612. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 467. — (4) Dieser Ber. S. 431. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1870, 990. — (6) Vgl. diesen Ber. S. 432. — (7) Gazz. chim. ital. 1871, 164; Ann. Chem. Pharm. **158**, 107; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 392; im Ausz. J. pr.

mann und V. v. Zotta (1) haben durch trockene Destillation von ameisens. Calcium und gutes Abkühlen der entweichenden Dämpfe rohen *Formaldehyd* (2) erhalten. Hieraus stellten Sie durch Behandlung mit Natriumamalgam Methylalkohol und aus diesem Methyljodid dar. Lieben und Rossi führten das Methyljodid in Oxalsäuremethyläther, Linnemann und V. v. Zotta in Benzoësäuremethyläther über.

Methylenjodid. Nach Versuchen von J. Bljuducho (3) erhält man die gröfste Ausbeute an *Methylenjodid* (4), wenn man die der Gleichung :



$$CHCl_3 + 4HJ = CH_2J_2 + 3HCl + J_2$$

entsprechenden Mengen von Chloroform und Jodwasserstoff 24 Stunden lang auf 130° erhitzt.

Cyanoform. Eine *Verbindung von Cyanoform mit Jodquecksilber* $2CH(CN)_3$, $3HgJ_2$ erhielt Fr. Pfankuch (5) durch Erhitzen entsprechender Mengen von Jodoform und Cyanquecksilber bei Gegenwart von Alkohol in zugeschmolzenen Röhren. Sie bildet seideglänzende, am Licht sich etwas gelb färbende Nadeln, aus denen schon Wasser den gröfsten Theil des Jodquecksilbers abscheidet. Bei der Darstellung von Cyanoform nach Fairley's (6) Angaben wurden immer nur kleine Mengen von Cyanoform erhalten.

Sulfoform. Beim Erhitzen von Schwefel mit Jodoform in zugeschmolzenen Röhren bei einer den Schmelzpunkt des

Chem. [2] **4**, 31; Zeitschr. Chem. 1871, 286; Chem. Centr. 1871, 178; Bull. soc. chim. [2] **15**, 206; Instit. 1871, 92; Chem. Soc. J. [2] **9**, 343. — (1) Vorl. Mittheil. Ann. Chem. Pharm. **157**, 119; Zeitschr. Chem. 1871, 91; Bull. soc. chim. [2] **15**, 72; Chem. Centr. 1871, 145; ausführl. Mittheil. Ann. Chem. Pharm. **161**, 15. — (2) Vgl. Mulder, Jahresber. f. 1867, 390 u. Ann. Chem. Pharm. **159**, 366. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 258; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 545; Bull. soc. chim. [2] **16**, 285; Chem. Soc. J. [2] **9**, 1027. — (4) Jahresber. f. 1868, 293. — (5) J. pr. Chem. [2] **4**, 38; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 546; Bull. soc chim. [2] **16**, 271; Chem. Soc. J. [2] **9**, 901. — (6) Jahresber. f. 1864, 412 Anmerk. (3).

Schwefels nicht übersteigenden Temperatur, Behandeln des zerriebenen Röhreninhaltes mit kochendem, etwas Natriumcarbonat oder Aetznatron enthaltendem Wasser und Ausziehen des unzersetzten Jodoforms mit Aether erhält man nach Pfankuch eine wenig gelb gefärbte Masse, welche in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich ist und beim Verdunsten desselben in schönen Krystallen erhalten wird. Mitgelöster Schwefel scheidet sich zuletzt aus. Der Schwefelbestimmung nach konnte dieser Körper *Sulfoform* $C_2H_2S_3$ sein.

F. Sajóhelyi und M. Ballo (1) beobachteten, dafs Chloroform sowie Jodäthyl mit Hülfe eines starken, feuchten Luftstromes in festem, schneeartigem Zustande erhalten werden können (2). Bei Anwendung von Chloroform sinkt die Temperatur auf —13°, bei Jodäthyl auf —9°. Beim Schmelzen des Chloroformschnees zeigt sich auf dem Chloroform eine Wasserschicht. *Salpetersäureäthyläther* und *Amylen* erstarren eben so wenig wie *Benzol*, zeigen aber jene Trübung, welche insbesondere Jodäthyl unmittelbar vor dem Erstarren darbietet. — Aehnliche, sich auf *Chloroform* und *Aether* bezügliche Beobachtungen theilt auch B. J. Stokvis (3) mit. Starres Chloroform (und Jodäthyl).

E. J. Mills (4) erhielt durch 120-stündiges Erhitzen von 16 Vol. Salpetersäure, welche reichlich Untersalpetersäure enthielt, mit 7 Vol. Chloroform in zugeschmolzenen Röhren (5) auf 90 bis 100° sehr geringe Mengen von *Chlor-* Nitrirung des Chloroforms.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 160; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 162; Bull. soc. chim. [2] **15**, 205. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 292 und diesen Bericht S. 260. — (3) Maandbl. 1870, 82; Chem. Centr. 1871, 161. — (4) Chem. Soc. J. [2] **9**, 641; Ann. Chem. Pharm. **160**, 117; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 738; Zeitschr. Chem. 1871, 467; Bull. soc. chim. [2] **16**, 271. — (5) Zweckmäfsig giebt man den Digestionsröhren eine solche Lage, dafs sie mit der horizontalen einen Winkel von etwa 30° bilden, da, wie es scheint, bei mehr horizontaler Lage alles etwa gebildete Nitroproduct zerstört wird, während bei aufrechter Stellung die Einwirkung aufserordentlich langsam vor sich geht.

*pikrin* Daneben entsteht Kohlensäure und Chlor. Wird Chloroform mit Salpetersäure bei Abwesenheit von Untersalpetersäure erhitzt, so wird es viel schwieriger angegriffen; ob sich dabei Chlorpikrin bildet, ist sehr zweifelhaft. Es scheint demnach, dafs die Untersalpetersäure das eigentliche Agens der Nitrirung ist.

Kohlenstofftetrabromid. Th. Bolas und Ch. E. Groves (1) machten weitere Mittheilung über *Kohlenstofftetrabromid* (2). Die frühere Angabe, dafs bei Einwirkung von Brom auf Schwefelkohlenstoff kein Tetrabromid entstehe, ist dahin zu berichtigen, dafs bei mehrhundertstündigem Erhitzen auf 180 bis 200°, Neutralisiren des Röhreninhaltes, Destilliren und Verdunstenlassen des Schwefelkohlenstoffs eine kleine Menge Tetrabromid erhalten wird. Statt des Antimonbromürs können bei der Darstellung des Tetrabromids eben so gut auch die Bromide von Wismuth, Arsen, Gold und Platin verwendet werden; bei Anwendung der Bromide von Cadmium, Zink (3) und Nickel war die Ausbeute etwas geringer, bei Anwendung der Bromide von Eisen, Zinn, Phosphor und Schwefel sehr gering. Am wirksamsten erwies sich Jodbromid. — Wird *Brompikrin* in einen mit Kühlvorrichtung verbundenen Kolben vorsichtig erhitzt, so tritt nach einiger Zeit eine lebhafte Reaction ein, welche ohne weitere äufsere Erwärmung fortschreitet. Es entsteht Kohlenstofftetrabromid, während Stickoxyde und Kohlensäure entweichen und eine dunkelbraune Flüssigkeit überdestillirt. Ist die heftigste Reaction vorüber, so erwärmt man noch 30 bis 40 Stunden lang in der Weise, dafs das Brompikrin wieder zurückfliefst, versetzt mit Wasser, neutralisirt das freigewordene Brom mit Natron-

(1) Chem. Soc. J. [2] **9**, 773; Ann. Chem. Pharm. **160**, 160; J. pr. Chem. [2] **4**, 338; Zeitschr. Chem. 1871, 432; Chem. Centr. 1871, 754; Bull. soc. chim. [2] **16**, 282. — (2) Jahresber. f. 1870, 290. — (3) Cadmium und Zink wurden als Bromide zugesetzt, da Brom auf diese Metalle selbst bei 180° kaum einwirkt.

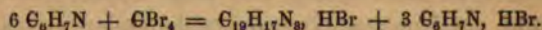
lange, zerstört die letzten Reste von Brompikrin durch Erhitzen mit wässeriger Cyankaliumlösung und beseitigt vor dem Umkrystallisiren durch Pressen zwischen Fliefspapier eine anhaftende ölige Substanz. Die Ausbeute beträgt ca. 30 Proc. Die bei der Zersetzung des Brompikrins überdestillirte Flüssigkeit siedet bei 56·5°, entwickelt mit wenig Wasser viel Gas, liefert mit mehr Wasser Salpetersäure, Bromwasserstoff und freies Brom, giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine krystallinische farblose Verbindung, besitzt einen stechenden Geruch, greift die Augen stark an und zerstört Kautschuk sehr rasch. Der Brombestimmung nach könnte sie die Verbindung $N\Theta Br_4$ sein. Unter 100° zersetzt sich Brompikrin für sich nicht. Es wird daher die früher besprochene Zersetzung desselben bei Gegenwart von Bromantimon, Bromjod und Brom durch letztere Körper und nicht durch das Erhitzen im Wasserbade veranlafst. — Durch 70-stündiges Erhitzen von *Jodoform* mit dem sechsfachen Gewicht Brom auf 180° wird neben Bromwasserstoff Kohlenstofftetrabromid gebildet. Er scheint auch neben *Tribromchlormethan* $\Theta Br_3Cl$ zu entstehen, wenn ein Gemenge von 1 Th. Chloroform, 1 Th. Jod und 3 Th. Brom so lange auf 150° erhitzt wird, bis beim Oeffnen der Röhren kein Gas mehr entweicht. — Den Siedepunkt des Kohlenstofftetrabromids fanden Bolas und Groves bei:

Kohlenstofftetrabromid.

| | $\Theta Br_4$ aus $\Theta S_2$ | $\Theta Br_4$ aus $\Theta(N\Theta_2)Br_3$ |
|---|---|---|
| 50 mm | 101·75° | 101·75° |
| 100 | 120·50 | 121·00 |
| 228 | 143·00 | 143·50 |
| 280 | 150·00 | 150·50 |
| 380 | 160·25 | 161·00 |
| 430 | | 165·50 |
| 482 | | 169·50 |
| 558 | | 175·00 |

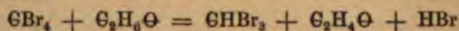
Bei 760 mm Druck siedet er bei 189·5° unter geringer Zersetzung, die schon beim Destilliren bei einem Druck von 350 mm beginnt. Spec. Gew. bei 14° = 3·42. Im

Kohlenstoff-tetrabromid. Sonnenlicht zersetzt er sich theilweise unter Freiwerden von Brom. — Wird Schwefelkohlenstoff mit Brom und Jod in der bei der Darstellung des Kohlenstofftetrabromids beschriebenen Weise erhitzt, das in Wasser gegossene Product so mit Natronlauge neutralisirt, daſs die Flüssigkeit niemals alkalische Reaction zeigt und das von der wässerigen Flüssigkeit getrennte, mit Chlorcalcium getrocknete Oel destillirt, so geht die Hauptmasse unter beträchtlicher Zersetzung bei 150 bis 165° über. Dieses Product scheint der Analyse nach mit Kohlenstofftetrabromid verunreinigter *Sulfobromkohlenstoff* $CSBr_2$ zu sein. Beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge entsteht sofort reines Kohlenstofftetrabromid. — Beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Bromjod, Brom und Wasser auf 100° entsteht kein Bromkohlenstoff, dagegen Bromwasserstoff und sehr wahrscheinlich Kohlenoxybromid. — Kohlenstofftetrabromid und oxals. Silber wirken unter Gasentwickelung und Bildung einer stechend riechenden Substanz auf einander ein. — Wird 1 Th. Kohlenstofftetrabromid mit 2 Th. Anilin bis zum Sieden erhitzt, so tritt eine ohne weitere Erwärmung sich vollendende äuſserst heftige Reaction ein, wobei *Triphenylguanidin* gebildet wird :



$$6\,C_6H_7N + CBr_4 = C_{19}H_{17}N_3, HBr + 3\,C_6H_7N, HBr.$$

Beim Erhitzen von Kohlenstofftetrabromid mit einer alkoholischen Ammoniaklösung entsteht neben wenig *Guanidin* hauptsächlich Bromoform und Bromammonium, welche letztere Körper durch die Einwirkung des Alkohols gebildet wurden, da dieser mit Bromkohlenstoff nach der Gleichung :



$$CBr_4 + C_2H_6O = CHBr_3 + C_2H_4O + HBr$$

reagirt. Antimon entzieht dem Kohlenstofftetrabromid beim Erhitzen einen Theil seines Broms und bei fortgesetzter Einwirkung entsteht eine kohlige Substanz.

Ed. Linnemann (1) hat mittelst der von Ihm (2) beschriebenen Methode der fractionirten Destillation eine Anzahl *Aethylverbindungen* mit besonderer Sorgfalt rein dargestellt und die Siedepunkte und spec. Gewichte derselben bestimmt. Bezüglich der Details verweisen wir auf die Abhandlung und geben in folgender Tabelle eine Zusammenstellung der wichtigsten Resultate : Aethylverbindungen.

(1) In der S. 40 citirten Abhandlung. — (2) Dieser Bericht S. 40.

| | *Aethylalkohol.* | *Jodäthyl.* | *Bromäthyl.* | *Bromäthyl.* | *Chloräthyl.* |
|---|---|---|---|---|---|
| Darstellung: | Durch Verseifung von Benzoësäure-äthyläther (vom c. u. r. Siedepunkt 211·6°) mit Kalilauge. | Durch Behandlung von fuselfreiem gewöhnlichem hochgradigem Weingeist mit Jod und weifsem Phosphor. | Durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf möglichst reinen Aethylalkohol. | Duch Einwirkung von etwas mehr als der theoretisch geforderten Menge von Brom*) auf reines Jodäthyl. | Durch 4stündiges Erhitzen von reinem Jodäthyl mit Quecksilberchlorid auf 130 bis 140°. |
| Siedepunkt auf 760 mm Druck reduc. und corr. | 78·53°. | 72·38° und 72·30°. | 38·78°. | 38·41°. | 12·18°. |
| Spec. Gew. bei | 17° = 0·8090 | 14·5° = 1·944 | 13·5° = 1·4685. | | 8° = 0·9176. |

| | *Essigsäureäthyläther.* | *Propionsäureäthyläther.* | *Propionsäureäthyläther.* | *Buttersäureäthyläther.* | *Buttersäureäthyläther.* | *Benzoësäureäthyläther.* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Darstellung: | Durch 2stündiges Erhitzen von reinem Jodäthyl mit aus reiner Essigsäure **) dargestelltem essigs. Silber auf 100°. | Durch 2stündiges Erhitzen von reinem Jodäthyl ***) mit propions. Silber auf 100°. | Durch Versetzen eines noch heifsen Gemenges von 16 g Schwefelsäure und 35 g abs. Alkohol mit 22 g Propionsäure, Behandeln nach 24stündigem Stehen mit Wasser u. s. w. | Duch 4stündiges Erhitzen von reinem Jodäthyl mit butters. Silber †) auf 100°. | Durch Vermischen von Buttersäure, Alkohol und Schwefelsäure und Abscheiden des Aethers durch Wasser. | Durch 4stündiges Erhitzen von reinem Jodäthyl mit benzoës. Silber auf 100°, Ausziehen mit Aether u. s. w. |
| Siedepunkt auf 760 mm Druck reduc. und corr. | 77·00° | 98·80° | 98·84° | 121·07° | 121·09° | 211·16° |
| Spec. Gew. bei | 15° = 0·9068 | 17° = 0·8945 | 16° = 0·8964 | 18° = 0·9008 | 17° = 0·8990 | 16° = 1·0502. |

*) Da das angewandte Brom etwas Chlor enthielt, so ist diese Siedepunktsbestimmung weniger genau. — **) Die Essigsäure hatte den corrigirten und reducirten Siedepunkt 118·10. — ***) Die verwendete Propionsäure hatte den corrigirten und reducirten Siedepunkt 140·71°. — †) Die verwandte Gährungs-Buttersäure hatte den corrigirten und reducirten Siedepunkt 162·35°.

**Aethylchlorid gegen Chlor.**

W. Städel (1) hat nachgewiesen, dafs bei *Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid* kein *Aethylenchlorid* (2) gebildet wird. Die Darstellung der gechlorten Producte geschah unter Bedingungen, bei denen chlorärmere Verbindungen entstehen mufsten. Durch fractionirte Destillation konnte nur eine verhältnifsmäfsig kleine Quantität von reinem *Aethylidenchlorid*, dessen Siedepunkt zu 62° gefunden wurde, dargestellt werden, dagegen wurde *Dichloräthylchlorid*, welches bei 74·5° siedete, in grofser Menge erhalten. Bezüglich des Siedepunktes des Aethylidenchlorids ist Städel der Ansicht, dafs der von Krämer (3) angegebene (60°) der richtigere sei.

**Jodäthyl gegen alkoholische Kalilösung.**

Ad. Lieben und A. Rossi (4) beobachteten, dafs bei der *Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Jodäthyl* eine kleine Menge *Aethylen* gebildet wird.

**Absoluter Alkohol, Darstellung.**

E. Erlenmeyer (5) empfiehlt zur *Darstellung von absolutem Alkohol*, Weingeist vom spec. Gew. = 0·792 bei 20° mit Kalk während $^1/_2$ bis 1 Stunde auf dem Wasserbad am Rückflufskühler zum Sieden zu erhitzen und dann abzudestilliren. Man erhält so das ganze Destillat in wasserfreiem Zustand. Enthält der Weingeist mehr als 5 Proc. Wasser, so ist es nöthig, ihn zwei- oder mehreremal dieser Behandlung zu unterwerfen. Ist der Weingeist sehr wasserhaltig, so darf man nicht gleich bei der ersten Kochung den Kalk über die Flüssigkeit hervorragen lassen; man füllt am besten den Raum, welchen der Alkohol einnimmt, nur zur Hälfte mit Kalkstücken an, weil sonst das Gefäfs durch die rasche Hydratbildung auseinander getrieben werden kann.

**Aethylalkohol gegen Salze.**

K. Kraut (6) theilte Versuche über die *Einwirkung von Salzen auf Alkohol* mit, welche sich an Seine frühere

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 197; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 401; Bull. soc. chim. [2] **16**, 106; Chem. Soc. J. [2] **9**, 696. — (2) Jahresber. f. 1870, 436. — (3) Daselbst 610. — (4) In der unter Butylalkohol angeführten Abhandlung. — (5) Ann. Chem. Pharm. **160**, 249. — (6) Ann. Chem. Pharm. **157**, 323; Arch. Pharm. [2] **148**, 20;

Aethylalkohol gegen Salze.

Beobachtung, dafs essigs. Zink durch Weingeist sehr leicht unter Bildung von Essigäther und Zinkoxydhydrat zersetzt wird, anschliefsen. Bei Versuchen von Ad. Prinzhorn, bei denen der Verlauf der Einwirkung durch die Menge des ausgeschiedenen Zinkoxyds controlirt wurde, zeigte es sich, dafs bei Abwesenheit von Wasser diese Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber dann aufserordentlich langsam verläuft, dafs die Einwirkung bei 100° beträchtlich rascher ist, dafs sie durch Erhitzen auf 200 bis 220° noch mehr beschleunigt wird und dafs bei gröfserer Dauer der Erhitzung oder bei Vermehrung der Alkoholmenge mehr Zinkoxyd ausgeschieden wird. Versuche von M. Kind ergaben die beschleunigende Einwirkung der Dauer der Erhitzung bei der Umsetzung von valerians. Zink und Alkohol. Beim Erhitzen (1) von Alkohol mit ameisens. Zink, das durch zweijähriges Stehen über Schwefelsäure nur einige Procent Wasser verloren hatte, bildete sich Ameisensäureäther; als auf 200° erhitzt worden war, hatte sich Ameisensäure in Wasserstoff und $CO_2$ zersetzt, obgleich wässerige Ameisensäure bei 200° nicht in dieser Weise zerfällt. Essigs. Ammonium und essigs. Magnesium liefern nach Versuchen von Kraut beim Erhitzen mit Alkohol auf 100° Essigäther; essigs. Quecksilberoxydul wirkt bei 100° nicht ein, bei 200 bis 220° bildete sich Essigäther, freie Essigsäure, Aldehyd und Quecksilber; essigs. Silber lieferte bei 100° Essigäther, Aldehyd und Silber; essigs. Natrium wirkt bei 100° nicht ein.

Aethylalkohol gegen Jod und Salpetersäure.

L. Berlandt (2) beobachtete, dafs beim Zutröpfeln von Alkohol (16 g) zu Jod (4 g) und Salpetersäure (32 g von 1·18 spec. Gew.) unter Entwickelung rother Dämpfe eine heftige Reaction eintritt. Wird das gelblichgrüne

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **20**, 538; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 219; Chem. Centr. 1871, 258; Bull. soc. chim. [2] **15**, 211; Chem. Soc. J. [2] **9**, 346. — (1) Die Temperatur ist nicht angegeben. — (2) Arch. Pharm. [2] **145**, 45; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 226.

Reactionsproduct aus einer Retorte zu $^3/_4$ abdestillirt, so sammeln sich im Retortenhals lange blätterige Krystalle von höchst stechendem Geruch in geringer Menge. Der Retorteninhalt liefert beim Eindampfen geruchlose, stark sauer schmeckende weifse Blättchen, die sich in Wasser und in Alkohol leicht lösen, aus Alkalicarbonaten Kohlensäure austreiben, mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag liefern, beim Erhitzen zuerst unter Dunkelfärbung schmelzen und dann in Nadeln sublimiren. Das Destillat bestand aus einer wasserhellen, leichten und einer schweren ölartigen Flüssigkeit. Erstere besafs einen ätherischen und stechenden Geruch und gab mit Aetzkali einen Niederschlag von Jodoform; letztere erstarrte auf Zusatz von Aetzkali zu einer compacten Masse von Jodoform. Analysen der genannten Verbindungen wurden nicht ausgeführt.

Ad. Lieben (1) theilt mit, dafs reiner Aether für sich oder in Berührung mit festem Kali, geschmolzenem Kaliumcarbonat, Kalk oder Natrium aufbewahrt, völlig unverändert bleibt, dafs er aber allmälig eine (durch Lieben's Jodoformreaction nachweisbare) Veränderung erleidet, wenn er bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von Wasser, geschmolzenem Chlorcalcium, geschmolzenem Chlornatrium oder wasserfreiem Kupfersulfat ausgesetzt ist. Aethyläther.

H. Abeljanz (2) sowie O. Jacobsen (3) machten Mittheilung über die *Chlorsubstitutionsproducte des Aethers* (4). Als erstes Product der Einwirkung von Chlor auf Aether erhielt Jacobsen *Monochloräther* $C_4H_9ClO$, welcher mit dem von Wurtz und Frapolli (5) durch Einwirkung Chlorsubstitutionsproducte des Aethers.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 758. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 61 u. 628; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 608; Chem. Centr. 1871, 82; Bull. soc. chim. [2] **15**, 74 u. **16**, 279; ausführl. Mittheil. Vierteljahrsschr. der naturforschenden Gesellschaft in Zürich **16**, 208. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 215; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 448; Bull. soc. chim. [2] **15**, 212; Chem Soc. J. [2] **9**, 518. — (4) Jahresber. f. 1859, 446; f. 1864, 471; f. 1866, 485; f. 1867, 544. — (5) Jahresber. f. 1858, 290.

Chlorsubstitutionsproducte des Aethers.

von Chlorwasserstoff auf eine alkoholische Aldehydlösung erhaltenen *Aldehydäthylchlorid* identisch ist. Siedepunkt 97 bis 98°. Mit Natriumäthylat giebt er Acetal, mit Schwefelsäure liefert er Aethylschwefelsäure, Salzsäure und Aldehyd und kommt ihm demnach die Constitutionsformel $CH_3$-$CHCl$-$\Theta$-$C_2H_5$ zu. Bei Einwirkung von Wasser entsteht neben Salzsäure *Aldehydalkoholat* $CH_3\text{-}CH\langle{}^{\Theta C_2H_5}_{\Theta H}$ als eine etwas unter 50° siedende Flüssigkeit. Zugleich entstehen Condensationsproducte, von denen das erste zwischen 80 und 84° siedet und die Verbindung $\left.\begin{matrix}CH_3.CH(\Theta C_2H_5)\\CH_3.CH(\Theta C_2H_5)\end{matrix}\right\}\Theta$ zu sein scheint.— In der Voraussetzung, dafs dem *Dichloräther* die Formel $CH_3.CCl_2.\Theta.C_2H_5$ zukomme, versuchte Abeljanz durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Dichloräther die Verbindung $CH_3.CCl_3$ zu erhalten, ohne dafs diefs jedoch gelungen wäre. Es entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur (1) unter energischer Reaction reichlich Chloräthyl und erhält man aus dem zwischen 100 und 130° überdestillirenden Antheil des Reactionsproductes beim Versetzen mit Wasser zur Zerstörung des Phosphoroxychlorids eine klare aldehydartig riechende Flüssigkeit, welche *Monochloraldehyd* $C_2H_3Cl\Theta$ enthält. Kocht man diese Lösung am Rückflufskühler mit Bleioxyd und destillirt dann ab, so geht mit Wasser der Monochloraldehyd als farbloses, in viel Wasser lösliches Oel von stechendem Aldehydgeruch über, das sich an der Luft ziemlich schnell oxydirt, über Schwefelsäure zu langen nadelförmigen Krystallen von Monochloressigsäure erstarrt und durch Kochen mit überschüssigem Silberoxyd in Glycolsäure übergeht. Die Einwirkung von

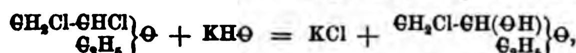
(1) Lieben (Jahresber. f. 1867, 544) gab an, dafs Dichloräther von Phosphorsuperchlorid in der Kälte oder in mäfsiger Wärme nicht angegriffen werde und Jacobsen bestätigt diefs, während nach Abeljanz die Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur sich vollzieht.

Chlorsubstitutionsproducte des Aethers.

Wasser auf Dichloräther wurde von Jacobsen und von Abeljanz untersucht. Nach Jacobsen entsteht hierbei zwischen 95 und 96° siedendes *Monochloraldehydalkoholat* $CH_2Cl\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}\right.$ neben, namentlich in der Wärme, gleichzeitig sich bildenden Condensationsproducten, von denen das erste $\left.\begin{matrix}CH_2Cl.CH(OC_2H_5)\\CH_2Cl.CH(OC_2H_5)\end{matrix}\right\}O$ noch ohne erhebliche Zersetzung destillirbar ist. Siedepunkt ca. 165°. Abeljanz erhitzte Dichloräther mit Wasser auf 120°, bis Alles gelöst war. Durch Kochen mit Bleioxyd und Abdestilliren wurde ein Oel erhalten, das mit Silberoxyd nur Glycolsäure lieferte, sich an der Luft zu Monochloressigsäure und Glycolsäure oxydirte und demnach ein Gemenge von Monochloraldehyd mit aus diesem gebildeten, noch unbekannten Oxyaldehyd $C_2H_4O_2$ gewesen zu sein scheint. Aufser diesen Aldehyden erhielt Abeljanz kleine Mengen hochsiedender Producte, Alkohol und kleine Mengen des Chloraldehydalkoholats von Jacobsen, beobachtete indessen constante Abnahme desselben bei öfterer Rectification unter Uebergang in $C_8H_{16}Cl_2O_3$.—Sehr concentrirte Kalilauge wirkt nach Abeljanz auf Dichloräther heftig ein; die sich bräunende Masse kommt zum lebhaften Sieden und mufs daher am Rückflufskühler operirt werden. Bei nachheriger Destillation geht ein Theil unter 100° (schon bei ca. 60° beginnend) klar über, bei höherer Temperatur destillirt Wasser und ein schweres Oel, aus dem sich durch Fractioniren zwei Körper isoliren lassen. Der eine ist identisch mit dem von Jacobsen erhaltenen Condensationsproduct des Monochloraldehydalkoholats $C_8H_{16}Cl_2O_3$, den anderen bezeichnet Abeljanz als *β-Oxychloräther*; er siedet bei 151 bis 155° und ist isomer mit dem Monochloraldehydalkoholat von Jacobsen, das Abeljanz *α-Oxychloräther* nennt. Bei Fractionirung des unter 100° siedenden Theils ging unter 79° nur äufserst wenig über, dagegen ein grofser Theil zwischen 79 und 85°, der hauptsächlich

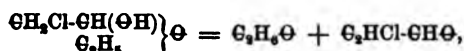
Chlorsubstitutionsproducte des Aethers.

aus Alkohol bestand. Aus dem über 85° Siedenden schied Wasser ein Oel ab, das nach dem Trocknen bei wiederholten Destillationen bei immer steigender Temperatur siedete, endlich fast vollständig bei 160° überging und zuletzt aus $C_8H_{16}Cl_2\Theta_3$ bestand. Es gelang nicht, den bei 95 bis 96° siedenden *α*-Oxychloräther zu isoliren. Demnach bildet sich bei Einwirkung von Aetzkali auf Dichloräther zunächst *α*-Oxychloräther (Chloraldehydalkoholat) :



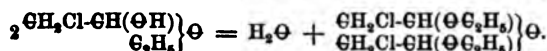
$$\left.\begin{matrix}CH_2Cl\text{-}CHCl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + KH\Theta = KCl + \left.\begin{matrix}CH_2Cl\text{-}CH(\Theta H)\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta,$$

der sich theilweise unter Bildung von Alkohol und Chloraldehyd zerlegt :



$$\left.\begin{matrix}CH_2Cl\text{-}CH(\Theta H)\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta = C_2H_6\Theta + C_2HCl\text{-}CH\Theta,$$

welcher durch Alkali unter theilweisem Uebergang in Glycolat verharzt wird. Der gröfste Theil des *α*-Oxychloräthers liefert, sobald die Lösung des Alkali's in *wenig* Wasser einwirkt, Wasser und das Condensationsproduct :



$$2\left.\begin{matrix}CH_2Cl\text{-}CH(\Theta H)\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta = H_2\Theta + \left.\begin{matrix}CH_2Cl\text{-}CH(\Theta C_2H_5)\\CH_2Cl\text{-}CH(\Theta C_2H_5)\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Nur ein kleiner Theil des *α*-Oxychloräthers wird nicht zersetzt und findet sich in den unter 100° siedenden Producten, geht aber bei öfterem Destilliren in $C_8H_{16}Cl_2\Theta_3$ über. Neben *α*-Oxychloräther entsteht der damit isomere *β*-Oxychloräther : $\left.\begin{matrix}CH_2(\Theta H)\text{-}CHCl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$, welcher einer hydrolytischen Condensation nicht fähig ist. Dafs unter den Zersetzungsproducten des Dichloräthers sich Essigsäure findet, wie Lieben angab, fand Abeljanz nicht bestätigt. Sie konnte weder aus den oben erwähnten Bleisalzen, noch bei der Zersetzung des Dichloräthers mit Kalilauge erhalten werden und fand sich neben viel Glycolsäure eine sehr geringe Menge von Ameisensäure. Nach Jacobsen zersetzt sich der Dichloräther bei Einwirkung von Schwefelsäure leicht und vollständig in Aethylschwefelsäure, Salzsäure und Monochloraldehyd; Natriumäthylat giebt

Monochloracetal, das mit dem von Lieben als Aethylchloräther bezeichneten Körper identisch (1) ist. Abeljanz, sowie Jacobsen schliefsen aus den mitgetheilten Thatsachen, dafs dem Dichloräther die Formel $\left.\begin{matrix}CH_2Cl\text{-}CHCl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ zukomme. — *Trichloräther* läfst sich nach Jacobsen weder durch Einhalten einer bestimmten Temperatur beim Einleiten des Chlors in Aether rein erhalten, noch aus dem Reactionsproduct durch fractionirte Destillation abscheiden, da er nicht unzersetzt destillirbar ist. Dafs jedoch Trichloräther von der Formel $\left.\begin{matrix}CHCl_2\text{-}CHCl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ gebildet wird, geht daraus hervor, dafs sich aus dem Gemenge gechlorter Acetale, welches bei Einwirkung von Natriumäthylat auf den über 155° siedenden Destillationsrückstand des rohen Dichloräthers entsteht, bei 180 bis 187° siedendes Dichloracetal erhalten läfst, das bei Zersetzung mit Schwefelsäure Dichloraldehyd liefert. Treibt man die Einwirkung des Chlors auf Aether bei 90° nicht bis zu Ende, so liefert das Product mit Schwefelsäure erhebliche Mengen von Chloral, was die Anwesenheit des *Tetrachloräthers* $\left.\begin{matrix}CCl_3\text{-}CHCl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ beweist. — Das Endproduct der Einwirkung des Chlors auf Aether ist *Pentachloräther* $\left.\begin{matrix}C_2Cl_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Er ist eine farblose dickliche Flüssigkeit vom spec. Gew. = 1·645. — Die Substitution in der einen Aethylgruppe findet demnach in der durch die Zahlen bezeichneten Reihenfolge $\underbrace{CH_3}_{2.3.4}\text{-}\underbrace{CH_2}_{1.5}\text{-}O\text{-}C_2H_5$ statt und erstreckt sich die Substitution erst unter dem Einflufs des directen Sonnenlichtes auf die zweite Aethylgruppe.

Chlorsubstitutionsproducte des Aethers.

(1) Jahresber. f. 1870, 609.

α-Oxychloräther und dessen Condensationsproduct gegen Schwefelsäure.

Abeljanz (1) liefs auf *α-Oxychloräther* (2) concentrirte Schwefelsäure einwirken, in der Erwartung, dafs derselbe sich damit in Aethylschwefelsäure, Chlorwasserstoff und Oxyaldehyd $C_2H_4O_2$ umsetzen würde. Unter starker Chlorwasserstoffentwickelung fand Einwirkung statt. Durch Ausschütteln der Reactionsmasse mit Aether, Neutralisiren der ätherischen Lösung mit Soda, Filtriren und Verdunsten des Aethers wurde eine gelblich gefärbte, stark aldehydartig riechende Flüssigkeit erhalten, die beim Stehen im Exsiccator bei öfterem Luftzutritt in einen sauren Syrup überging, in dem keine Spur von Krystallen sich zeigte. Bei Behandlung mit Silberoxyd entstand ein glänzender Silberspiegel und wurde dabei auch Chlorsilber abgeschieden. Das Oxydationsproduct war *Glycolsäure.* — Das *Condensationsproduct des α-Oxychloräthers* $C_8H_{16}Cl_2O_3$ liefert bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure fast gar keine Salzsäure, dagegen Chloraldehyd, Wasser und Aethylschwefelsäure.

Schwefeläthyle.

Erhitzt man, nach M. Müller (3), zwei Mol. Mercaptan mit einem Atom Schwefel in zugeschmolzenen Röhren sechs Stunden lang auf 150°, so verläuft die Einwirkung nach der Gleichung :



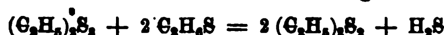
$$2\,C_2H_6S + S = (C_2H_5)_2S_2 + H_2S.$$

Selen wirkt unter diesen Umständen nicht ein. *Einfach-Schwefeläthyl* nimmt selbst bei 4tägigem Erhitzen mit Schwefel letzteren nicht auf. Da beigemengtes Mercaptan wie angegeben verändert wird, so kann durch nachherige Destillation reines Schwefeläthyl erhalten werden. *Zweifach-Schwefeläthyl* liefert beim Erhitzen mit Schwefel *Dreifach-Schwefeläthyl*, das für sich weder bei gewöhnlichem Druck, noch im Vacuum unzersetzt destillirt werden

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 985. — (2) Vgl. diesen Bericht S. 387. — (3) J. pr. Chem. [2] 4, 39; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 546; Chem. Soc. J. [2] 9, 904; Bull. soc. chim. [2] 16, 280.

Schwefeläthyle.

kann. Man erhält es rein, indem man Schwefelleber mit äthylschwefels. Kalium unter öfterem Wasserzusatz destillirt, das übergegangene gelbe Oel, ein Gemenge von Zweifach- und Dreifach-Schwefeläthyl, mit Schwefel auf 150° erhitzt und den Röhreninhalt vorsichtig mit Wasserdämpfen destillirt, oder noch besser mit Alkohol und das Destillat mit Wasser zersetzt. Durch Schütteln mit Quecksilber oder eintägiges Erhitzen mit Kupferdrehspänen auf 150° läfst sich das dritte Schwefelatom wegnehmen. Oxydirt man das in Wasser suspendirte Dreifach-Schwefeläthyl vorsichtig mit rauchender Salpetersäure, so erhält man unter gleichzeitiger Bildung von *Aethylsulfonsäure* genau das dritte Schwefelatom als Schwefelsäure, und empfiehlt es sich daher, zur Darstellung von Aethylsulfonsäure geradezu das durch Destillation von Schwefelleber mit äthylschwefels. Kalium erhaltene Gemenge zu benutzen. Durch sehr langes Schütteln mit wässeriger Kalilauge läfst sich das dritte Schwefelatom vollständig wegnehmen, dagegen scheint alkoholische Kalilauge anders einzuwirken. Beim Erhitzen mit Cyankalium bildet sich Schwefelcyankalium und Zweifach-Schwefeläthyl. Viele Metallsalze wirken unter Abscheidung von Schwefelmetall ein. Silberoxyd erzeugt unter Bildung von Schwefelsilber und metallischem Silber Schwefelsäure und Aethylsulfonsäure. Essigs. Silber wirkt, indem Essigsäure frei wird, in analoger Weise. Dreifach-Schwefeläthyl und Mercaptan setzen sich selbst bei dreitägigem Erhitzen auf 150° nicht nach der Gleichung :



$$(C_2H_5)_2S_3 + 2\,C_2H_6S = 2\,(C_2H_5)_2S_2 + H_2S$$

um.

Aethylen.

W. Kriwaxin (1) hat Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob dem *Aethylen* die Formel $CH_2.CH_2$ oder $CH_3.CH$ zukomme. Je nach diesen Formeln erhält man

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 264; im Ausz. Chem. Soc. J. [2] 9, 1027; Chem. Centr. 1871, 565.

für das *salzs. Glycol* die Structur $CH_2(OH).CH_2Cl$ oder $CH_3.CHCl(OH)$ und durch Oxydation desselben mufs im ersteren Falle Monochloressigsäure, im letzteren Chloracetyl oder sonst ein von Chloressigsäure verschiedenes Product entstehen. Kriwaxin erhielt bei der Oxydation des salzs. Glycols mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure Monochloressigsäure neben einer anderen Säure, welche vielleicht Glyoxylsäure war.

Aethylenbromid gegen Wasser.

W. Kriwaxin (1) hat die Versuche von Carius (2) über die *Einwirkung von Wasser auf Aethylenbromid* wiederholt und gelang es Ihm dabei nicht, in dem Reactionsproduct Aldehyd nachzuweisen. Dafs sich jedoch zunächst Aldehyd bildet, der aber durch den entstandenen Bromwasserstoff in Condensationsproducte umgewandelt wird, hält Kriwaxin für wahrscheinlich. Zur Nachweisung dieser Condensationsproducte wurde die Flüssigkeit wiederholt destillirt, wobei stets die ersten Destillate aufgefangen und weiter destillirt wurden. Aus der erhaltenen wässerigen Flüssigkeit schied Natriumsulfat eine kleine Menge Oel ab, das bei 105 bis 120° überging; Aethylenbromid verblieb hierbei als Rückstand. Das Destillat besafs einen scharfen Geruch, reducirte Silberoxyd mit Spiegelbildung, indem zugleich ein in Warzen krystallisirendes Silbersalz in Lösung ging, dessen Menge jedoch zur Analyse nicht ausreichte.

Aethylidenchlorid.

W. Wolters (3) theilte Beobachtungen über *Aethylidenchlorid* mit. Aus dem durch Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl entstehenden Product, das kein dreifachgechlortes Chloräthyl (4) enthielt, konnte durch fractionirte Destillation das Aethylidenchlorid nicht rein erhalten werden, wohl aber durch Erwärmen mit Quecksilber, wodurch

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 267; Chem. Centr. 1871, 565; Chem. Soc. J. [2] 9, 1027. — (2) Jahresber. f. 1864, 482. — (3) J. pr. Chem. [2] 4, 57; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 565; Bull. soc. chim. [2] 16, 278. — (4) Vgl. diesen Bericht S. 388.

das Chloräthyl schon bei gewöhnlicher Temperatur in Diäthyl verwandelt wird. Das Aethylidenchlorid siedet bei 64°. Es gelang nicht, ein Chloratom durch Hydroxyl zu ersetzen. Beim Erwärmen mit Silberoxyd bildete sich unter Reduction des Oxyds essigs. Silber und auch beim Erwärmen mit Kalilauge entstand etwas essigs. Salz, wahrscheinlich in Folge von Oxydation des gebildeten Aldehyds durch den Sauerstoff der Luft. Bei Einwirkung von Sulfhydraten und Monosulfiden von Kalium und Natrium entsteht Sulfaldehyd, in ersterem Falle unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Erhitzt man Aethylidenchlorid mit essigs. Blei auf 150 bis 160°, so bilden sich Aether, von denen einer in Krystallen erhalten wurde.

Aethyliden-bromür.

E. Paterno und G. Pisati (1) haben *Aethylidenbromür* $CH_3.CHBr_2$ durch Einwirkung von Chlorbromphosphor $PCl_3Br_2$ auf Aldehyd erhalten. Es siedet bei 110 bis 112° und ist wahrscheinlich identisch mit gebromtem Aethylbromid, aber verschieden von der von Wurtz und Frapolli (2) aus Aldehyd und Phosphorpentabromid erhaltenen Verbindung, welche vielleicht Diäthylidenoxybromür war.

Glycol-Dinitrin.

P. Champion (3) verwendet zur Darstellung des schon von Henry (4) beschriebenen *Glycol-Dinitrins* (*Nitroglycol*) auf 42 g Glycol 100 g rauchende Salpetersäure und 200 g 66grädige Schwefelsäure; die Ausbeute beträgt 200 bis 210 g. Die Temperatur darf während der Darstellung, die ganz wie die des Nitroglycerins geschieht, nicht über 30° steigen. Es ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von süfslichem Geruch, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, dagegen beträchtlich bei

(1) Gazz. chim. ital. 1871, 596; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 289. — (2) Jahresber. f. 1858, 280. — (3) Compt. rend. **73**, 571; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 469; Zeitschr. Chem. 1871, 611; Chem. Soc. J. [2] **9**, 1086. — (4) Jahresber. f. 1870 424.

100° verflüchtigt. Auf einer heifsen Platte giebt es bei 230° gelbe Dämpfe aus, geht bei 295° in den sphäroïdalen Zustand über, kann aber auf diese Weise nicht zum Detoniren gebracht werden. Erstarrt nicht bei —15°, detonirt durch Schlag, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Spec. Gew. = 1·48. Es ist giftig. Durch siedende Kalilauge wird es zu Glycol und Kaliumnitrat zersetzt.

Aethylensulfoglycoläther. F. Ewerlöf (1) hat einige Aether des Aethylensulfoglycols aus Aethylenbromid und Natriummercaptid dargestellt. *Aethylenschwefelmethyl* $\mathrm{C_2H_4(SCH_3)_2}$ ist eine bei 183° siedende Flüssigkeit. Rauchende Salpetersäure scheint damit ein Nitrat des Methyläthylensulfins zu geben. *Aethylenschwefeläthyl* $\mathrm{C_2H_4(SC_2H_5)_2}$; Siedepunkt 210 bis 213°. Salpetersäure giebt damit die Verbindung $\mathrm{C_2H_4(SO.C_2H_5)_2}$, welche glänzende, bei etwa 170° schmelzende Krystallschuppen bildet. *Aethylenschwefelamyl* $\mathrm{C_2H_4(SC_5H_{11})_2}$ siedet bei 245 bis 255° und liefert mit Salpetersäure die Verbindung $\mathrm{C_2H_4(SO.C_5H_{11})_2}$, die in dünnen, in Wasser schwerlöslichen, bei 140 bis 150° schmelzenden Tafeln krystallisirt. *Aethylenschwefelphenyl* $\mathrm{C_2H_4(SC_6H_5)_2}$ bildet bei 65° schmelzende, in Wasser unlösliche weifse Nadeln. Bei Oxydation desselben mit Chromsäure wurde *Phenyläthylensulfon* $\mathrm{C_2H_4(SO_2 . C_6H_5)}$ erhalten. Brom gab damit eine in Nadeln krystallisirende Substanz, die der Formel $\mathrm{C_2H_4(SBr_2 . C_6H_5)}$ zu entsprechen scheint.

Acetylen (und Allylen). Bezüglich der theoretischen Bemerkungen von E. Carstanjen (2) über *Acetylen* und *Allylen* müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Acetylenkupfer gegen Aethylenjodür. E. Carstanjen und A. Schertel (3) haben versucht, durch *Einwirkung von Aethylenjodür auf Acetylen-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 716 (Corr.); Chem. Soc. J. [2] **9**, 1189. — (2) J. pr. Chem. [2] **4**, 419; im Ausz. Chem. Centr. 1872, 52. — (3) J. pr. Chem. [2] **4**, 47; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 445; Bull. soc. chim. [2] **16**, 278; Chem. Soc. J. [2] **9**, 908.

*kupfer* einen dem Benzol isomeren Kohlenwasserstoff darzustellen, erhielten aber bei 5 bis 6stündigem Erhitzen von in Aether suspendirtem Acetylenkupfer mit einem kleinen Ueberschufs von Aethylenjodür auf 85 bis 95⁰ neben Jodkupfer und einer gröfseren Menge eines mit leuchtender Flamme brennenden Gases einen jodhaltigen Körper, der beim Verdunsten des Aethers in concentrisch gruppirten breiten Prismen auskrystallisirt und sich aus heifser alkoholischer Lösung in hellgelben, stark glänzenden Prismen wieder absetzt. Er verflüchtigt sich unzersetzt beim raschen Erhitzen in Gestalt weifser Dämpfe, ohne vorher zu schmelzen, wird durch ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure in der Kälte nicht verändert, aber von letzterer beim Erhitzen zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst. Beim Erhitzen mit Kalk tritt ein äufserst intensiver, lauchartiger Geruch auf, welcher sehr von dem des Acetylens verschieden ist.

Derivate von Dinitrochlorkohlenstoff und von Perchloräthan.

K. Hoch und H. Kolbe (1) machten Mittheilung über neue *Derivate von Chlorkohlenstoffen.* Aus Dinitrochlorkohlenstoff (2) konnte durch Reductionsmittel die entsprechende Amidoverbindung nicht erhalten werden. Beim Eintragen von Dinitrochlorkohlenstoff in eine sehr concentrirte Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol tritt unter heftiger Einwirkung tief eingreifende Zersetzung ein, mäfsigt man aber die Einwirkung durch Anwendung von mäfsig concentrirter alkoholischer Kalilauge, die mit einer geringen Menge von Wasser versetzt ist, vermeidet Erwärmung und einen Ueberschufs von Alkohol, so erhält man, namentlich rasch beim Schütteln, eine licht weingelbe Lösung, aus der sich manchmal ölige Tröpfchen ausscheiden, die durch Wasser wieder gelöst werden. Durch Verdampfen erhält man neben Chlorkalium lange prismatische

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 60; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] 16, 281; Chem. Centr. 1871, 565; Chem. Soc. J. [2] 9, 900. — (2) Jahresber. f. 1869, 246.

Krystalle, die durch Umkrystallisiren rein erhalten werden und der Formel $(CCl_3)C(NO_2)_2OK$ entsprechen. — Der dem Dinitrochlorkohlenstoff analog zusammengesetzte feste Chlorkohlenstoff liefert bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge gleichfalls Chorkalium und ein in Nadeln krystallisirendes Kalisalz, welches vielleicht nach der Formel $\left.\begin{matrix}CCl_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}COK$ zusammengesetzt ist.

Isopropylchlorür gegen Chlor.

Bei Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht auf mit Eis gekühltes Isopropylchlorür (1) entstehen, nach C. Friedel und R. D. Silva (2), als Hauptproducte der Reaction zwei isomere Verbindungen $C_3H_6Cl_2$ : *Methylchloracetol* (Siedep. 70⁰) und *Propylenchlorür* (Siedep. 96⁰). Die Menge des ersteren ist überwiegend, aber bei Anwesenheit einer Spur Jod bildet sich mehr Propylenchlorür. Beim Erhitzen von Isopropylchlorür mit trockenem Chlorjod tritt erst bei 120⁰ eine Reaction ein und bildet sich neben geringen Mengen jodirter und höher chlorirter Producte nur Propylenchlorür, aber kein Methylchloracetol.

Bei mehrtägigem Erhitzen von Methylchloracetol, Aether und benzoës. Silber, Waschen der ätherischen Flüssigkeit mit Kali zur Entfernung von etwas gebildeter Benzoësäure und Verdunsten des Aethers erhält man schöne monokline Krystalle der Verbindung $CH_3\text{-}C(C_7H_5O_2)_2\text{-}CH_3$, welche Oppenheim (3) durch Einwirkung von Chlorpropylenjodhydrat auf dasselbe Salz darstellte. Propylenchlorür bleibt bei gleicher Behandlung gröſstentheils unverändert. Wenn sich zweifach-benzoës. Propylen $C_3H_6(C_7H_5O_2)_2$ hierbei gebildet hätte, so würde es sich als zähe Flüssigkeit gefunden haben und nicht, wie

(1) Das Isopropylchlorür wurde durch mehrstündiges Erhitzen von Isopropyljodür mit Quecksilberchlorid im Wasserbade dargestellt. Es wurde so ein sehr reines, bei 36⁰ siedendes Product erhalten. Das Jodür war theils aus Glycerin, theils mittelst Isopropylalkohol (aus Aceton) dargestellt. Beide gaben gleiche Resultate. — (2) Compt. rend. 73, 1379; im Ausz. Instit. 1871, 127. — (3) Jahresber. f. 1867, 570.

Mayer (1) angiebt, in schönen, mit benzoës. Aethylen isomorphen Krystallen. Das bei Einwirkung von Brom auf Isopropylbromür entstehende *Propylenbromür* liefert mit benzoës. Silber das *zweifach-benzoës. Propylen* als eine zähe, unter einem Druck von 12 bis 14 mm bei 240° siedende Flüssigkeit, die weder in Berührung mit Krystallen von benzoës. Aceton krystallisirt, noch in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz erstarrt. Diese Versuche wurden mit Propylenbromür, das aus Propylen aus Allyljodür dargestellt war, mit demselben Resultate wiederholt. Es ist demnach wahrscheinlich, daſs das von Mayer durch Zersetzung von Amylalkohol dargestellte Propylenbromür geringe Mengen von Aethylenbromür enthielt und daſs letzteres Krystalle von benzoës. Aethylen lieferte.

**Propyl- und Isobutylalkohol, Reindarstellung.**

Ed. Linnemann (2) schildert ausführlich die Art und Weise, wie es Ihm gelang, nach der von Ihm (3) mitgetheilten Methode der fractionirten Destillation aus einem Gemenge von Gährungsalkoholen den Propyl- und Isobutylalkohol in reinem Zustande abzuscheiden. Zur Gewinnung derselben empfiehlt es sich nicht, das käufliche sogenannte Fuselöl zu verwenden; besser ist es, dazu fuseligen Weingeist zu benutzen. Zeigt das bei der Spiritusraffinerie übergehende Product nach dem „Brechen" am Meiſsner'schen Apparate etwa 71 Gewichtsprocente, so ist es hierzu geeignet. Durch lang fortgesetzte fractionirte Destillation erhielt Linnemann reinen *Isobutylalkohol.* Der corr. und auf 760 mm Druck reducirte Siedepunkt desselben liegt bei 108·39°. Spec. Gew. bei 18° = 0·8003. Er ist eine dickliche optisch-inactive Flüssigkeit, die nur hinterher einen sehr schwachen, an Fusel erinnernden Geruch hat, bei 15° 0·15 Th. Wasser löst und in 10 Th. Wasser von 15° löslich ist. *Normaler Butylalkohol* konnte

(1) Jahresber. f. 1864, 489. — (2) In der S. 40 angeführten und S. 381 weiter besprochenen Abhandlung. — (3) Dieser Bericht S. 40.

in dem angewandten Product nicht aufgefunden werden. Aus den den Propylalkohol enthaltenden Fractionen wurde durch Ueberführen in Jodür und Destilliren reines Propyljodür und Butyljodür erhalten. Zur Darstellung derselben ist es nicht zweckmäfsig, das Gemenge der Alkohole von vornherein in Jodüre zu verwandeln; besser ist es, durch Destillation erst Alkohole vom Siedepunkt 94 bis 100° und 105 bis 110° abzuscheiden und diese dann in Jodüre überzuführen. Werden nämlich die Jodüre allzulang fractionirt, so stehen die erhaltenen Mengen reiner Jodüre nicht im Verhältnifs zum Verlust durch Verdunstung und zum Zeitaufwand. — Der corr. und auf 760 mm Druck reducirte Siedepunkt des reinen *Propyljodürs* liegt bei 102·25°. Spec. Gew. bei 16° = 1·7472. Der (corr. und red.) Siedepunkt des reinen *Isobutyljodürs* liegt bei 120·57°; nach einer anderen Bestimmung bei 120·63°. Spec. Gew. bei 19·5° = 1·6081.

Glycerin, Siedepunkt.

Nach Th. Bolas (1) siedet *Glycerin* unzersetzt unter einem Druck von 12·5 mm bei 179·5°, unter einem Druck von 50 mm bei 210°. Es zieht aus der Luft bis zu 50 Proc. Wasser an.

Lösungsfähigkeit des Glycerins.

Klever (2) hat die Löslichkeit einiger gebräuchlicher Medicamente in Glycerin bestimmt.

Glycerin gegen Chlorcalcium.

E. Linnemann (3) hat die *Einwirkung von Chlorcalcium auf Glycerin* näher untersucht. Es wurden je 100 g bei 190° eingedicktes Glycerin mit 75 g gröblich gepulvertem trockenem porösem Chlorcalcium der Destillation unterworfen. Unter starkem Schäumen entwickelte sich von gasförmigen Producten nur etwas Kohlenoxyd. Das aus je 300 g Glycerin erhaltene wässerige Destillat sammt aufschwim-

(1) Chem. Soc. J. [2] **9**, 84; Chem. News **23**, 115; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 218; Pharm. J. Trans. [3] **1**, 794; Chem. Centr. 1871, 243; Bull. soc. chim. [2] **15**, 233. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **1**, 763; Monit. Scientif. [3] **1**, 687. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 673.

mendem Oele wurde mit 60 g krystallisirtem Natriumsulfat versetzt und abdestillirt. Sobald sich abscheidendes Wasser mit überging wurde die Vorlage gewechselt, das Oel mit Natriumsulfat entwässert und aus dem wässerigen Destillat durch Zusatz von Natriumsulfat noch mehr von dem Oele gewonnen. Aus 300 g Glycerin wurden etwa 11 g Oel erhalten, das bei der fractionirten Destillation bis 300° überging. Fraction 46 bis 70° war ein Gemenge von *Acroleïn, Propylaldehyd* und *Aceton*. Zunächst wurde das Acroleïn mittelst Natriumsulfit zerstört, worauf Propylaldehyd und Aceton durch Natriumcarbonat frei gemacht werden konnten. Indem man den Propylaldehyd mittelst Silberoxyd in propions. Silber überführte, blieb das Aceton unverändert übrig. Fraction 70 bis 110° enthielt *Allylalkohol*, Aceton und höher siedende Producte. Durch Schütteln mit concentrirter Lösung von Natriumdisulfit, Abheben des Oeles, Versetzen desselben mit dem doppelten Volum Wasser, Entfernen des nicht gelösten Oeles und Abscheiden mittelst Kaliumcarbonat wurde der Allylalkohol isolirt. Bei der Untersuchung der höher siedenden Portionen erhielten E. Linnemann und V. v. Zotta (1) durch fractionirte Destillation als Hauptmenge eine bei 180 bis 190° übergehende Flüssigkeit, welche sich als ein Gemenge von *Phenol* mit einem Körper erwies, den Linnemann und v. Zotta für *Glycerinäther* $Є_6H_{10}Θ_3$ halten. Zur Abscheidung des Phenols wurde die Fraction 180 bis 190° mit dem gleichen Volum möglichst concentrirter Kalilauge geschüttelt, wobei sich etwa $^1/_8$ löste, die Lösung nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure destillirt und das Destillat, welches alle Eigenschaften einer concentrirten wässerigen Phenollösung besafs, mit Pottasche versetzt. Das sich ausscheidende unreine Phenol wurde mit Salpeter-

Glycerin gegen Chlorcalcium.

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 254; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 818.

Glycerin gegen Chlorcalcium.

säure in Pikrinsäure übergeführt und deren durch Umkrystallisiren leicht rein zu erhaltendes Kalisalz analysirt. Die Menge des erhaltenen Phenols war sehr gering. Aus dem in Kalilauge unlöslichen Theil der Fraction 180 bis 190° wurde nach dem Entwässern durch Pottasche und Fractioniren der *Glycerinäther* $C_6H_{10}O_3$ als eine farblose, zwischen 169 und 173° siedende, etwas dickliche, namentlich beim Erhitzen nach Krausemünze riechende, in 20 Theilen Wasser fast vollständig lösliche Flüssigkeit erhalten. Bei 4stündigem Erhitzen mit Wasser auf 160° ging dieser Körper in Glycerin über, ohne dafs dabei die Bildung von Allylalkohol hätte nachgewiesen werden können. Bei gelindem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, beim Erhitzen mit etwas Chlorzink oder Chlorcalcium tritt der Geruch nach Aldehyd auf und das Destillat reducirt ammoniakalische Silberlösung. Beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge bildet sich neben flüchtigen Säuren Phenol, welches deutlich durch Geruch und Farbenreaction mit Chlorkalk erkannt wurde, welch letztere Reaction die ursprüngliche Substanz nicht zeigt. Linnemann und v. Zotta fanden, dafs der von Tollens (1) als Monallylin beschriebene Körper im Wesentlichen mit dem Glycerinäther identisch ist. Das durch fractionirte Destillation des Allylalkoholrückstandes erhaltene „Monallylin" von Tollens ging zwischen 180 und 190° über, zeigte keine Phenolreaction, gab beim Erhitzen mit Wasser Glycerin, ohne dafs dabei die Bildung von Allylalkohol hätte constatirt werden können, lieferte mit concentrirter Kalilauge Phenol und entwickelte bei gelindem Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Chlorzink neben etwas Acroleïn einen Aldehyd, aus dem durch Behandlung mit Silberoxyd ein Silbersalz gewonnen wurde, das 60·15 Proc. Silber enthielt. Es ist demnach im höchsten Grade wahrscheinlich, dafs dieser

(1) Jahresber. f. 1870, 469.

Aldehyd Propylaldehyd war. Die Bildung von Phenol aus Glycerinäther liefse sich durch einfachen Wasseraustritt erklären : Glycerin gegen Chlorcalcium.



$$C_6H_{10}O_3 - 2H_2O = C_6H_6O.$$

Auch H. v. Gegerfelt (1) erhielt durch Destillation des Glycerins, welches bei der Bereitung von Allylalkohol in der Retorte zurückbleibt, eine Verbindung, deren Analyse zu der Formel $C_6H_{10}O_3$ führte. Dieser Rückstand verkohlt nicht beim Erhitzen und giebt ein braunes Destillat, aus dem Pottasche eine zwischen 160 und 280° übergehende Flüssigkeit abscheidet, deren Siedepunkt bei wiederholter Destillation sich bedeutend erniedrigt. Es wurde schliefslich eine zwischen 170 und 172° siedende farblose, etwas dickliche, mit Alkohol und mit Aether in jedem Verhältnifs mischbare, in etwa dem gleichen Volum Wasser lösliche Flüssigkeit von obiger Zusammensetzung erhalten. Die wässerige Lösung trübte sich auf weiteren Zusatz von Wasser. Spec. Gew. bei 18° = 1·0907. v. Gegerfelt hält es für wahrscheinlich, dafs dieser Körper mit dem Glycerinäther von Linnemann und v. Zotta identisch sei.

L. Henry (2) machte Mittheilung über Glycerinverbindungen. Er beobachtete, dafs die beiden *Dichlorbromhydrine* $CH_2Cl-CHBr-CH_2Cl$ und $CH_2Cl-CHCl-CH_2Br$, welche durch Einwirkung von $PCl_5$ auf Chlorobromhydrin und von $PBr_5$ auf Dichlorhydrin erhalten werden, eben so wie die Propylenchlorobromüre (3), bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften identisch sind. — *Dichlorojodhydrin* $C_3H_5Cl_2J$ (4) bildet sich bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Chlorojodhydrin $C_3H_5(OH)ClJ$. Glycerinderivate.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 919. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 701; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 659; Bull. soc. chim. [2] 16, 295; Chem. Soc. J. [2] 9, 907. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 404. — (4) Jahresber. f. 1865, 492.

Glycerinderivate.

Farblose, in Wasser unlösliche, schwach ätherisch riechende, sich an der Luft bräunende Flüssigkeit, welche unzersetzt bei ca. 205⁰ siedet, neutral reagirt, aber feucht rasch sauer wird. Spec. Gew. bei 9⁰ = 2·0476. — *Chlorobromojodhydrin* $C_3H_5ClBrJ$ (1) wird durch Einwirkung von Phosphorsuperbromid auf Chlorojodhydrin erhalten. Besitzt ähnliche Eigenschaften wie die vorige Verbindung, zersetzt sich aber beim Destilliren. Spec. Gew. bei 9⁰ = 2·325. — Fügt man Chlorobromhydrin $C_3H_5(OH)ClBr$ in kleinen Portionen unter Umrühren zu einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure, so scheidet sich unter wenig lebhafter Reaction *Chlorobromonitrin* $C_3H_5ClBr(NO_3)$ am Boden des Gefäfses aus. Nach dem Waschen mit Sodalösung und Wasser und Trocknen über Chlorcalcium erhält man es als dicke Flüssigkeit, welche frisch bereitet farblos ist, sich jedoch bald braun färbt. Es besitzt einen stechenden Geruch, bittersauren Geschmack und ist unlöslich in Wasser. Spec. Gew. bei 9⁰ = 1·7904. Es ist schwer verbrennlich. — *Chloronitroschwefels. Glycerin* $C_3H_5Cl(NO_3)(HSO_4)$ bildet sich bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf chloroschwefels. Glycerin (2), oder bei Einwirkung eines Gemenges von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Epichlorhydrin. Es ist eine sehr dicke, zähe, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche nicht destillirbar ist. — *Dichloracetin* $C_3H_5Cl_2(C_2H_3O_2)$ bildet sich beim Erhitzen von Dichlorhydrin mit Acetylchlorid im Wasserbade. Farblose, neutrale, unzersetzt bei gewöhnlichem Druck bei 194 bis 195⁰ (uncorr.) siedende Flüssigkeit von erfrischendem Geruch. Spec. Gew. bei 8⁰ = 1·274. — *Bromodiäthylin des Glycerins* $C_3H_5Br(C_2H_5O)_2$ erhält man bei Einwirkung von Phosphorsuperbromid auf Diäthylin $C_3H_5(HO)(C_2H_5O)_2$. Schwach gelb gefärbte, in Wasser unlösliche, bei 195 bis 205⁰ unzersetzt siedende Flüssigkeit

(1) Jahresber. f. 1870, 464. — (2) Jahresber. f. 1870, 398.

von ätherischem, stechendem Geruch; sein Dampf reizt zu Thränen. Spec. Gew. bei $8^0 = 1{\cdot}258$.

Zur *Darstellung von Dichlorhydrin* empfiehlt L. Henry (1) das von Reboul (2) modificirte Verfahren von Berthelot (3). Man sättigt ein Gemenge von zwei l Glycerin (das so lange erhitzt wurde, bis das Thermometer 170° zeigte) und 1200 cbcm Eisessig mit trockenem Chlorwasserstoffgas, destillirt und vermischt die bei 180 bis 220° übergehende Portion mit dem Product, welches sich aus dem bei 140 bis 180° siedenden Theil auf Zusatz von Soda ausscheidet. 3600 cbcm auf diese Weise dargestelltes rohes Dichlorhydrin liefern mit Aetzkali ungefähr 2200 g rohes Epichlorhydrin, woraus man beim Destilliren 1200 bis 1300 g reines Epichlorhydrin und 650 cbcm unverändertes Dichlorhydrin erhält. Aus ersterem erhält man mittelst Chlorwasserstoff ungefähr 1700 g reines Dichlorhydrin. Dichlorhydrin

W. Markownikow (4) machte die vorläufige Mittheilung, dafs (aus Epichlorhydrin mittelst Salzsäure bereitetes) *Dichlorhydrin* bei Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure *Dichloraceton* (5) liefert, wonach sich für das Dichlorhydrin die Formel $\mathrm{CH_2Cl\,.\,CH(OH)\,.\,CH_2Cl}$ ergiebt (6).

E. v. Gorup-Besanez (7) theilt zur Warnung einen Fall mit, in welchem durch *rasches* Erhitzen von etwa zehn Tropfen *Nitroglycerin* in einem eisernen Kesselchen eine furchtbare Explosion erfolgte. Nitroglycerin, Explosion.

(1) In der S. 401 mitgetheilten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1860, 456. — (3) Jahresber. f. 1853, 455. — (4) Zeitschr. Chem. 1871, 270; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 567; Chem. Soc. J. [2] **9**, 1028. — (5) Vgl. die in dies. Ber. unter „Acetone" angef. Abh. v. Glutz u. Fischer. — (6) Kommt etwas Epichlorhydrin oder Dichloraceton an den Finger, so stellt sich nach einigen Stunden ein heftiges Zucken ein, das sich bald über alle Finger erstreckt. Letztere schwellen dann stark an und verschwinden diese Erscheinungen erst nach einigen Monaten. — (7) Ann. Chem. Pharm. **157**, 289; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 219; Chem. Centr. 1871, 259; Chem. Soc. J. [2] **9**, 347.

Propylenverbindungen.

*Propylenoxyd* wirkt nach L. Henry (1) heftig auf Salpetersäure. Trägt man es nach und nach in kühl gehaltene rauchende Salpetersäure ein und giefst die erhaltene Lösung in Wasser, so scheidet sich *Propylendinitrin* $C_3H_6(NO_3)_2$ als farbloses Oel aus, welches schwerer als Wasser ist. Fügt man zur Salpetersäure Schwefelsäure, so scheidet sich das Product an der Oberfläche des Säuregemisches aus.

L. Henry machte weiter vorläufige Mittheilung über eine mit D. Henninger unternommene Untersuchung über einige Propylenverbindungen. — Phosphorsäureanhydrid verwandelt *Propylenmonochlorhydrin* (2) in ein Gemenge von Chlorallyl und gechlortem Propylen. Die beiden *Propylenchlorobromüre* $CH_3$-CHCl-$CH_2$Br und $CH_3$-CHBr-$CH_2$Cl sind in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften identisch. Henry und Henninger stellten verschiedene Salze von *Propylensulfosäuren* dar, so durch die Einwirkung von neutralem Kaliumsulfit auf Propylenmonochlorhydrin und durch Verbindung von Allylalkohol mit Kaliumdisulfit. Alkoholisches Ammoniak liefert mit Propylenmonochlorhydrin Producte, welche denen analog sind, welche man mit Aethylenchlorhydrin erhält. Brom verbindet sich mit Propylenoxyd und Propylenmonochlorhydrin im Sonnenlicht augenblicklich, bei gewöhnlichem Tageslicht langsam, ohne dafs sich dabei Bromwasserstoff entwickelt.

Monochlorpropylen und daraus entstehende Producte.

C. Friedel und R. D. Silva (3) erhielten beim Einleiten von Chlor im Dunkeln oder sehr schwachem zerstreutem Lichte in mit Eis gekühltes *Monochlorpropylen* $C_3H_5Cl$, welches aus Aceton erhalten war, mit Dichlor-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 602; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 600; Chem. Centr. 1871, 642; Bull. soc. chim. [2] **16**, 294; Chem. Soc. J. [2] **9**, 808. — (2) Dasselbe war nach dem von Oppenheim (Jahresber. f. 1867, 569) beschriebenen Verfahren dargestellt. — (3) Compt. rend. **73**, 955; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 535; Chem. Centr. 1871, 710.

glycid isomeres *Dichlorpropylen* $C_3H_4Cl_2$ vom Siedepunkt 90 bis 96° (1). Dieses vereinigt sich im diffusen Licht mit Brom zu *Dichlordibrompropan* $C_3H_4Cl_2Br_2$, das bei 200 bis 205° siedet. Beim Erhitzen von Dichlorpropylen mit alkoholischem Kali auf 100° entsteht eine bei 110° siedende Verbindung $C_3H_4Cl(OC_2H_5)$, welcher Natriumamalgam beim Erhitzen das Chlor entzieht. Bei Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht oder hellem diffusem Licht auf Monochlorpropylen bildet sich als Hauptproduct eine mit dem Trichlorhydrin isomere, bei 122 bis 126° siedende Verbindung $C_3H_5Cl_3$. — Aus Propylen dargestelltes Monochlorpropylen verhält sich in derselben Weise und ist demnach mit dem aus Aceton erhaltenen identisch.

Chlorjodpropylen.

W. Sorokin (2) hat Versuche angestellt, die Structur des früher von Ihm (3) erhaltenen *Chlorjodpropylens* $C_3H_6ClJ$ zu ermitteln. Bei Einwirkung von Silberoxyd entstehen mehrere Körper, die alle Chlor und Jod enthalten und durch Destilliren schwer zu trennen sind. Jodphosphor wirkt auf *Propylenchlorhydrin* $C_3H_7ClO$ selbst beim Abkühlen heftig unter Jodwasserstoffentwickelung ein, und erhält man ein Oel, das nach dem Waschen und Entwässern sich beim Rectificiren schon bei 40 bis 50° unter Abgabe von viel Chlor- und Jodwasserstoff zersetzt. Bei 80 bis 100° geht etwa die Hälfte der Flüssigkeit über, dann tritt Jod auf und es hinterbleibt ein dicker Syrup, wahrscheinlich Phosphorsäureäther der Chlor- und Bromhydrine. Das Hauptproduct ist *Isopropyl*jodid. Wird das Rohproduct unter einem Druck von 50 bis 60 mm destillirt, so geht etwa die Hälfte bei 30 bis 40° über, doch tritt fortwährend Chlor- und Jodwasserstoff auf und wird ebenfalls Isopropyljodid gebildet. Bei Einwirkung von concen-

(1) Es wurde dabei von Zeit zu Zeit destillirt und das unter 50 oder 60° Siedende von Neuem mit Chlor behandelt. — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 263; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 566. — (3) Jahresber. f. 1870, 418.

trirter alkoholischer Kalilösung auf Chlorjodpropylen (1) bildet sich gechlortes Propylen, das mit dem von Friedel (2) dargestellten identisch ist, woraus Sorokin schliefst, dafs dem Chlorjodpropylen die Formel $CH_3$-CHCl-$CH_2$J zukomme.

Trichlorallyl gegen Chlor.

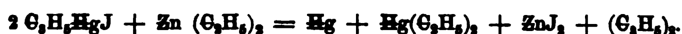
A. Oppenheim (3) untersuchte die *Einwirkung von Chlor auf Trichlorallyl* $C_3H_5Cl_3$. Es wurde eine Woche lang bei Sonnenschein in mit Jod versetztes Trichlorallyl unter Erwärmen trockenes Chlorgas eingeleitet. Die Reaction verlief sehr langsam und schied sich allmälig eine kleine Menge von Perchlormethan $C_2Cl_6$ in Krystallen aus. Die Flüssigkeit siedete bei nachheriger Destillation nur wenig oberhalb des Siedepunktes des Trichlorallyls (155°), ohne dafs ein constant höher siedendes Product daraus zu gewinnen gewesen wäre.

Jodallylquecksilber.

Nach Oppenheim ist es vortheilhaft, bei der Darstellung des *Jodallylquecksilbers* (4) dem Jodallyl ein gleiches Volum Alkohol zuzusetzen. Das Jodallylquecksilber löst sich in Aceton und in warmem Schwefelkohlenstoff ziemlich reichlich auf. 100 Th. Schwefelkohlenstoff von 49° lösen 18·7 Th. der Verbindung. Sie krystallisirt in weifsen Schuppen, die auch bei Lichtabschlufs aufserordentlich leicht gelb werden. Bei nochmaligem Auflösen in Schwefelkohlenstoff erhielt Oppenheim einen gelben Rückstand, der 75·66 Proc. Quecksilber und 23·04 Proc. Jod enthielt und somit in der Zusammensetzung nahe mit der gelben Verbindung 3 HgO . $HgJ_2$ (5) übereinstimmt. Phosphortribromid, Acetylchlorid und Benzoylchlorid wirken auch beim Erhitzen auf Jodallylquecksilber nicht ein.

(1) Jahresber. f. 1863, 494. — (2) Jahresber. f. 1859, 338. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 669; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 659; Bull. soc. chim. [2] **16**, 292; Chem. Soc. J. [2] **9**, 906. — (4) Jahresber. f. 1855, 619; f. 1865, 316. — (5) Gmelin, Handb. d. Chemie, 4. Aufl., **3**, 503.

Mit Zinkäthyl in ätherischer Lösung reagirt es schon in der Kälte sehr energisch nach der Gleichung:



$$2\,C_3H_5HgJ + Zn(C_2H_5)_2 = Hg + Hg(C_2H_5)_2 + ZnJ_2 + (C_3H_5)_2.$$

Dabei entwickelt sich nur wenig Gas. Ueberschüssige Cyankaliumlösung wirkt in der Kälte rasch im Sinne der Gleichung:



$$2\,C_3H_5HgJ + 2\,KCN = Hg + 2\,KJ + Hg(CN)_2 + (C_3H_5)_2$$

ein. Bei nachheriger Destillation geht mit Wasserdämpfen das *Diallyl* über, das durch festes Kaliumcarbonat vollständig abgeschieden wird. Nebenher bilden sich zwei *Quecksilberverbindungen des Allyls*, von denen die eine flüssig ist und explodirt, wenn man bei der Fractionirung des Diallyls nicht rechtzeitig inne hält. Sie greifen die Haut empfindlich an, ohne dafs diefs sofort bemerklich würde; es vergehen sechs bis acht Stunden, bevor sich schmerzhafte Blasen bilden. Oppenheim erhielt an Diallyl $^3/_5$ der theoretischen Menge.

Fr. Geromont(1) machte Mittheilung über die *Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Allylbromür.* Beim Erhitzen von Allylbromür mit sehr concentrirter Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 100° tritt eine Vereinigung beider in wenigen Minuten ein und erhält man aus dem auf bekannte Weise behandelten Reactionsproduct durch sehr häufiges Fractioniren zwei isomere Verbindungen, von denen die eine das bekannte *Propylenbromür* $CH_3$-CHBr-$CH_2$Br ist. Von der anderen nimmt Geromont an, dafs ihr die Formel $CH_2$Br-$CH_2$-$CH_2$Br zukomme und bezeichnet sie demnach als *Trimethylenbromür*. Die Menge desselben beträgt etwa $^2/_3$ des Ganzen. Das reine Trimethylenbromür siedet bei 719 mm Druck constant bei 160 bis 163° (nicht corrigirt); das spec. Gew. Allylbromür gegen HBr.

(1) Ann. Chem. Pharm. **159**, 369; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 548; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 484; Zeitschr. Chem. 1871, 352; Bull. soc. chim. [2] **16**, 113; Chem. Soc. J. [2] **9**, 697.

ist bei 0° = 2·0177. Während das Propylenbromür bei Einwirkung von überschüssigem alkoholischem Kali Allylen liefert, giebt das Trimethylenbromür damit nur *Allyläthyläther*. Mit essigs. Silber bei Gegenwart von Eisessig liefert das Trimethylenbromür den *Essigsäure-Trimethylenäther* als farblose, äuſserst schwach aber angenehm riechende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, welche bei einem Druck von 717 mm constant bei 203 bis 205° (nicht corrigirt) siedet. Durch Verseifen desselben mit Barythydrat erhält man das *Trimethylenglycol* (Alkohol der Aethylenmilchsäure resp. Malonsäure) als eine dicke, süſs schmeckende, nach vorläufiger Beobachtung zwischen 208 und 218° destillirende Flüssigkeit.

Jodallyl.

*Jodallyl* verbindet sich nach W. Sorokin (1) nicht mit Chlorwasserstoff.

Allylalkohol, Oxydation.

A. Rinne und B. Tollens (2) erhielten bei der *Oxydation des Allylalkohols* mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure hauptsächlich Ameisensäure und nur geringe Spuren einer anderen flüchtigen Säure, welche vielleicht Acrylsäure war. Essigsäure bildete sich dabei bestimmt nicht.

Allylalkoholchlorür in Dichlorhydrin.

G. Münder und B. Tollens (3) haben das *Allylalkoholchlorür* (Siedepunkt 182°) *in das isomere Dichlorhydrin* übergeführt (4), indem Sie aus ersterem mit Kali bei 115 bis 118° siedendes Epichlorhydrin darstellten und dieses mit Salzsäure in völlig bei 172 bis 174° siedendes Dichlorhydrin umwandelten.

Senföl, Vorkommen.

Nach A. Vollrath (5) enthält das Oel der Wurzel der Reseda odorata als wesentlichen Bestandtheil Senföl.

(1) In der S. 405 mitgetheilten Abhandlung. — (2) Ann. Chem. Pharm. **159**, 110; Zeitschr. Chem. 1871, 250; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 681; Bull. soc. chim. [2] **16**, 112; Chem. Centr. 1871, 499. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 252; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 681; Chem. Centr. 1871, 499. — (4) Vgl. die Ueberführung von Dichlorhydrin in Allylalkoholchlorür, Jahresber. f. 1870, 478. — (5) Arch. Pharm. [2] **148**, 156; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 790.

*Jodwasserstoffs. Allylen* $C_3H_6J_2$ liefert nach W. Sorokin (1) bei Behandlung mit feuchtem Silberoxyd Aceton, wonach dem Allylen entweder die Formel $CH_2 . C . CH_2$ oder $CH_3 . C . CH$ zukäme.

Jodwasserstoffs. Allylen gegen Silberoxyd.

C. Liebermann und O. Kretschmer (2) haben den *Propargyläther* $\left.\begin{matrix}C_3H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ (3) näher untersucht. Zur Darstellung desselben eignet sich das Tribromallyl besser als das Trichlorhydrin, sowohl wegen der gröfseren Ausbeute, als wegen der schwierigen Zersetzung der gechlorten Zwischenstufen. Bei Anwendung der ersteren Verbindung kocht man 4 bis 5, bei Anwendung der letzteren 7 Stunden am Rückflufskühler mit alkoholischem Kali, welches zwar viel überschüssiges Kali, aber nur so viel Alkohol enthält, dafs dieser zum Lösen des Kali's in der Siedehitze eben hinreicht. Bei nachheriger Destillation findet sich der Propargyläther in den ersten Destillaten angehäuft. Da die Silberverbindung des Aethers in gröfseren Mengen von Alkohol löslich ist, so geben später folgende Destillate, obwohl noch Propargyläther enthaltend, mit Silberlösung keinen Niederschlag mehr; destillirt man aber solchen Alkohol von Neuem, so werden die ersten Destillate durch Silberlösung gefällt. Auch Wasser und überschüssige Silbernitratlösung vermindern die Fällung namentlich bei Abwesenheit von Ammoniak. Zur Prüfung auf Propargyläther setzt man eine concentrirte, nicht mit Ammoniak versetzte Lösung von Silbernitrat zur alkoholischen Lösung des Aethers tropfenweise zu. Im Filtrat von der sich krystallinisch ausscheidenden Silberverbindung, welche sich sehr gut filtriren und auswaschen läfst, giebt Ammoniak meist noch eine geringe, weifse, amorphe Fällung von

Propargyläther.

(1) In der S. 405 mitgetheilten Abhandlung. — (2) Ann. Chem. Pharm. **158**, 230; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 607; Chem. Soc. J. [2] **9**, 527. — (3) Jahresber. f. 1864, 494; f. 1865, 496; f. 1866, 526; f. 1867, 571; f. 1868, 341.

Propargyläther.

Silberpropargyläther. Aus dem Umstande, dafs sich der Propargyläther mit grofser Leichtigkeit in verdünntem Alkohol löst und solche verdünnte Lösungen mit Silbernitrat keinen Niederschlag liefern, erklärt es sich, warum Linnemann (1) unter den bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf Trichlorhydrin entstehenden Producten den Propargyläther nicht nachzuweisen vermochte. Nach Liebermann und Kretschmer bildet sich Propargyläther auch aus Dichlorglycid $C_3H_4Cl_2$ und Allylendibromid (2) $C_3H_4Br_2$ beim Kochen mit alkoholischem Kali. Zur Reindarstellung desselben übergiefst man seine krystallisirte Silberverbindung mit Ammoniak, wobei sie in eine amorphe übergeht, zersetzt den ausgewaschenen Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt den Aether ab. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und erneuter Destillation erhält man ihn als eine leichte, bewegliche Flüssigkeit von penetrantem Geruch, welche in allen Verhältnissen in Alkohol, etwas in Wasser löslich ist. Der Siedepunkt des (etwas Alkohol enthaltenden) Aethers liegt bei 80°. Bei der Dampfdichtebestimmung wurden die Zahlen 41·77 und 41·8 (bezogen auf Wasserstoff = 2) gefunden (berechnet 42·0). Brom reagirt unter Zischen auf den Aether. Läfst man es mittelst eines Capillarhebers zufliefsen, so bildet sich die Verbindung $C_3H_3Br_2O . C_2H_5$, welche von Natriumamalgam in wässeriger Lösung nicht verändert, in alkoholischer dagegen wieder in Propargyläther übergeführt wird. Die krystallinische *Silberverbindung* des Aethers besitzt die Zusammensetzung $2(C_3H_2Ag . OC_2H_5) + AgNO_3$. Bei Einwirkung von Ammoniak spaltet sich Silbernitrat ab und entsteht eine amorphe Verbindung. Beim Versetzen einer

(1) Jahresber. f. 1866, 525. — (2) Zur Darstellung desselben wurde aus Allylensilber mit verdünnter Schwefelsäure entwickeltes Allylen in eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff eingeleitet; daneben bildete sich selbst bei bedeutendem Ueberschufs von Brom eine furchtbar stinkende, wahrscheinlich schwefelhaltige Substanz.

alkoholischen Lösung von Propargyläther mit einer ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber fällt ein weifser, käsiger Niederschlag von der Zusammensetzung $2(C_3H_2Ag.OC_2H_5) + AgCl$ aus, der an Ammoniak nach und nach Chlorsilber abgiebt und durch Salpetersäure in Propargyläther und Chlorsilber zersetzt wird, während Silber in Lösung geht. Eine *Kupferverbindung* $(C_3H_2.OC_2H_5)_2Cu_2$ entsteht durch Fällung mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung als amorpher, gelber Niederschlag. Aus Kupferchlorür erhält man auch ohne Ammoniak eine amorphe, nicht näher untersuchte Kupferverbindung. Liebermann und Kretschmer theilen Ihre Ansicht über die Constitutionsformeln der genannten Verbindungen mit, discutiren die von Wislicenus (1) angeregte Frage bezüglich der *Mehrwerthigkeit des Silbers* und sprechen sich gegen die Ansicht von Berthelot (2) aus, dafs in den *Metallverbindungen des Acetylens und Allylens* eigenthümliche silber- und kupferhaltige Radicale (Cuprosoacetyl, Argentacetyl u. s. w.) anzunehmen seien, welche in Oxyde, Chloride und Salze übergehen. Bezüglich dieser Darlegungen müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Propargyläther.

Ad. Lieben und A. Rossi (3) haben Ihre Untersuchung über den aus Gährungsbuttersäure dargestellten *normalen Butylalkohol* (4) nun ausführlicher veröffentlicht. Wie schon mitgetheilt stellten Sie durch Erhitzen eines Gemenges von butters. und ameisens. Calcium Butyraldehyd (5) Normaler Butylalkohol.

(1) Dieser Bericht S. 337. — (2) Jahresber. f. 1866, 510. — (3) Gazz. chim. ital. 1871, 133; Ann. Chem. Pharm. **158**, 137; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 355; Bull. soc. chim. [2] **16**, 115; Chem. Soc. J. [2] **9**, 516. — (4) Jahresber. f. 1869, 361; vgl. Saytzeff, Jahresber. f. 1870, 485. — (5) Es wurde ein bei 100° getrocknetes Gemisch gleicher Gewichtsmengen von butters. und ameisens. Kalk in kleinen Portionen (zu 10 g) in Glasretorten 20 Minuten lang von unten und von den Seiten mit glühenden Kohlen erhitzt und das zwischen 50 und 200° übergehende Product rectificirt, wobei schliefslich annähernd reiner, bei 70° bis 80° siedender Butyraldehyd gewonnen wurde, dessen Menge etwa

Normaler Butylalkohol. dar und führten diesen mittelst Natriumamalgam in den Alkohol über. Der durch Kalk oder Baryt und wiederholte Destillation über Natrium von Wasser befreite (1) *normale Butylalkohol* siedet (2) bei einem Druck von 740 mm bei 116°. Dampfdichte = 2·65 (ber. 2·56). Das bei der Einwirkung von Natrium entstehende *Natriumbutylat* bildet glänzende Krystallnadeln; nach dem Erhitzen auf 240° scheint es der Formel $C_4H_9NaO$ zu entsprechen. Die erwärmte wässerige Lösung des normalen Butylalkohols liefert mit Jod und Kali Jodoform. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entstand bei einem Versuche, welcher zur Darstellung des Butyraldehyds bestimmt war, aufser diesem nur *Gährungsbuttersäure*. Der *Butyraldehyd* wurde mit Natriumdisulfit verbunden und durch Kaliumcarbonat aus dieser Verbindung wieder abgeschieden, wobei er zum gröfsten Theil in höher siedende Substanzen überging, die sowohl mit Chlorcalcium als mit Kaliumcarbonat Verbindungen eingehen zu können scheinen, bei weiterer Oxydation jedoch hauptsächlich nur Buttersäure und keine höheren Säuren liefern. — Zur Darstellung von

die Hälfte des Rohproductes betrug. Die andere Hälfte bestand zum kleineren Theil aus niedriger siedenden Aldehyden, zum gröfseren Theil aus über 180° siedenden nicht näher untersuchten Substanzen, welche keine Aldehyde sind. Die Bildung niedriger siedender Aldehyde erklärt sich durch eine Verunreinigung der verwendeten Buttersäure; stets enthält das Product Formaldehyd, welcher beim Erhitzen von ameisens. Calcium entsteht (S. 376). Aus diesen niedriger siedenden Aldehyden wurde mittelst Natriumamalgam ein Alkoholgemenge erhalten, welches Methylalkohol enthielt; die Analysen machten die Gegenwart von Aethyl- und Propylalkohol wahrscheinlich. Die Anwendung des Natriumdisulfits zur Reinigung des Butyraldehyds ist zu vermeiden. — (1) Geschmolzenes kohlens. Kalium und wasserfreies schwefels. Kupfer entziehen wasserhaltigen Alkoholen das Wasser nicht vollkommen; besser wirken Kalk und Baryt. Um einem Alkohol den letzten Rest von Wasser zu entziehen, empfiehlt Lieben denselben wiederholt über Natrium zu destilliren. — (2) Die in dieser Abhandlung angeführten Siedepunkte sind corrigirt; der dabei bemerkte Barometerstand ist auf 0° reducirt.

*Butylchlorür* $C_4H_9Cl$ wurde der durch eine Kältemischung gekühlte Alkohol mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, wobei er sich nicht färbt, wenn er rein und trocken ist, im andern Falle sich aber bräunt. Der gesättigte Alkohol wurde dann meist unter Zusatz von etwas rauchender Salzsäure, die sich mit dem Alkohol mischt, in zugeschmolzenen Glasröhren erst bei 70°, dann bei 100° so lange erhitzt, bis die entstehenden zwei Schichten ihr gegenseitiges Volumverhältnifs nicht mehr änderten. Das zunächst mit rauchender Salzsäure, dann mit alkalischem und reinem Wasser gewaschene, mit Chlorcalcium getrocknete und schliefslich rectificirte Butylchlorür ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich in Wasser nicht löst und unter einem Druck von 741·3 mm bei 77·6° siedet. — Das in analoger Weise dargestellte *Butylbromür* $C_4H_9Br$ siedet unter einem Druck von 744 mm bei 100·4°. — *Butyljodür* wurde theils mit Jodwasserstoffsäure, theils mit Jod und amorphem Phosphor dargestellt. Beim Sieden erleidet es eine geringfügige Zersetzung; der Siedepunkt liegt bei einem Druck von 738·2 mm bei 129·6°. Bei Einwirkung von Natriumalkoholat und alkoholischem Kali auf normales Butylbromür und -jodür bildet sich neben einer verhältnifsmäfsig geringen Menge von Butylen (1) als Hauptproduct der bei einem Druck von 742·7 mm bei 91·7° siedende *Butyläthyläther* $C_4H_9O . C_2H_5$, der durch wiederholte Destillation über Chlorcalciumpulver, dann durch mehrmaliges Waschen mit Chlorcalciumlösung von Alkohol getrennt wurde. Eben so geben Silbersalze bei ihrer Einwirkung auf normales Jodbutyl Spuren von Butylen. Es findet also bezüglich der Abspaltung von Butylen zwischen den vier isomeren Butylalkoholen nur ein Gradunterschied statt und der normale Alkohol erweist sich als der stabilste. Das aus diesem entstehende Butylen verbindet sich mit Jodwasserstoffsäure

Normaler Butylalkohol.

(1) Jahresber. f. 1870, 486.

Normaler Butylalkohol.

zu *secundärem Butyljodid.* — *Essigsäurebutyläther* $C_2H_3\Theta_2 . C_4H_9$ bildet sich bei Einwirkung von Butyljodür oder Butylbromür auf essigs. Silber bei Gegenwart von Eisessig. Im ersteren Falle wurde im zugeschmolzenen Rohr (1) $6^1/_2$ Stunden auf 108°, im letzteren durch 20 Stunden allmälig ansteigend von 100 bis 130° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde destillirt, das Destillat mit Kali neutralisirt und die sich abscheidende obere Schicht von Essigsäurebutyläther mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Es besitzt einen sehr angenehmen Fruchtgeruch. Siedep. 125·1° bei 740 mm Druck. — *Buttersäurebutyläther* $C_4H_7\Theta_2 . C_4H_9$ entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von mit Buttersäure angefeuchtetem buttersaurem Silber mit Butyljodid am Rückflufskühler, welcher andererseits mit Quecksilber abgesperrt ist. Riecht angenehm und siedet unter einem Druck von 735·7 mm bei 165·5°. — Zur Darstellung von normalem *Butylcyanür* $C_4H_9 . CN$ erhitzt man in zugeschmolzenen Röhren Butylchlorid, -bromid oder -jodid mit überschüssigem gepulvertem Cyankalium und 85procentigem Alkohol zwei Tage lang auf 110°, fractionirt die abgegossene Flüssigkeit und scheidet aus den zuletzt übergehenden Fractionen das Butylcyanür durch Zusatz von Chlorcalciumlösung ab. Das mit Chlorcalciumlösung gewaschene, mit Chlorcalcium getrocknete Cyanür siedet nach dem Rectificiren unter dem Druck von 739·3 mm constant bei 140·4°. Es besitzt einen sehr widerwärtigen Geruch, welcher auf eine mögliche Verunreinigung mit dem isomeren Butylcarbylamin hindeutet. — Das spec. Gewicht der genannten Verbindungen wurde bei verschiedenen Temperaturen ermittelt; die Angaben beziehen sich auf Wasser von gleichen Temperaturen und sind nicht auf den leeren Raum reducirt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

(1) Bei Verwendung von Butyljodür ist übrigens die Anwendung eines zugeschmolzenen Rohres nicht nothwendig.

| Temp. | $\bar{C}_4H_9 . \Theta H$ | $\bar{C}_4H_9Cl$ | $\bar{C}_4H_9Br$ | $\bar{C}_4H_9J$ | $\left.\begin{matrix}\bar{C}_4H_9\\ \bar{C}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ | $\left.\begin{matrix}\bar{C}_2H_3\Theta\\ \bar{C}_4H_9\end{matrix}\right\}\Theta$ | $\left.\begin{matrix}\bar{C}_4H_7\Theta\\ \bar{C}_4H_9\end{matrix}\right\}\Theta$ | $\bar{C}_4H_9 . \bar{C}N$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 0·8239 | 0·9074 | 1·305 | 1·643 | 0·7694 | 0·9000 | 0·8885 | 0·8164. |
| 20° | 0·8105 | 0·8874 | 1·2792 | 1·6186 | 0·7522 | 0·8817 | 0·8717 | |
| 40° | 0·7994 | | 1·2571 | 1·5894 | 0·7367 | 0·8659 | 0·8579 | |
| 98·7° | 0·7738 | | | | | | | |
| 98·9° | 0·7735 | | | | | | | |

A. Butlerow (1) berichtete über einige Eigenschaften des *Trimethylcarbinols*, das nach dem von Ihm (2) mitgetheilten Verfahren aus Isobutylalkohol dargestellt war. Das Trimethylcarbinol bildet gewöhnlich eine weifse, brüchige, aus nadelförmigen Krystallen zusammengesetzte, dem reinen Phenol gleichende Masse. Bei langsamem Erkalten einer gröfseren Menge von geschmolzenem, etwas Wasser enthaltendem Trimethylcarbinol bilden sich oft grofse, durchsichtige, rhombische Prismen oder Tafeln. Es schmilzt in trockenem Zustande bei 25·0 bis 25·5°, aber schon durch sehr wenig Wasser wird der Schmelzpunkt bedeutend herabgedrückt; mit 10 Proc. Wasser versetztes Trimethylcarbinol erstarrt erst in einer Kältemischung. Durch Behandlung mit trockenem Kaliumcarbonat und Aetzbaryt wurde es getrocknet, doch hält es die letzten Spuren von Wasser hartnäckig zurück. Es zieht schnell Wasser an und zerfliefst an der Luft. Das trockene und reine Trimethylcarbinol siedet constant bei 82·5° (unter 750 mm Druck) und verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Spec. Gew. bei 30° = 0·7788. Ausdehnungscoëfficient zwischen 30 und 50° = 0·0136. Unter Annahme desselben Ausdehnungscoëfficienten für den Temperaturintervall 0 bis 30° ist die berechnete Dichte des flüssigen Trimethylcarbinols bei 0° = 0·8075. Mit Wasser bildet es das *Trimethylcarbinolhydrat* $2 C_4H_{10}\Theta + H_2\Theta$, das bei 80°

Trimethylcarbinol.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **16**, 290; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 273; Bull. soc. chim. [2] **16**, 302; Chem. Centr. 1871, 450; Chem. Soc. J. [2] **9**, 1035. — (2) Jahresber. f. 1869, 364.

siedet, bei 0° noch flüssig ist und erst in einem Gemisch von Kochsalz und Schnee zu feinen seideglänzenden Nadeln erstarrt. Spec. Gew. bei 0° = 0·8276. Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und 30° = 0·00108. Beim Mischen von Trimethylcarbinol mit Wasser tritt sehr starke Contraction ein. Nimmt man für die Dichte des Trimethylcarbinols bei 0° die berechnete Zahl an, so ist die berechnete Dichte für das Hydrat $2\,C_4H_{10}O + H_2O$ gleich 0·8247 bei 0° (Diff. 0·0029). Das spec. Gewicht einer Mischung gleicher Mol. Trimethylcarbinol und Wasser ist bei 0° = 0·8490 (ber. 0·8391; Diff. 0·0099).

Trimethylcarbinol, Umwandlung in Isobutylalkohol.

Ed. Linnemann und V. v. Zotta (1) haben gefunden, dafs beim Erhitzen von *Isobutylenbromid* $(CH_3)_2$-CBr-$CH_2$Br mit dem 10- bis 20-fachen Volum Wasser neben Bromwasserstoff *Isobutylaldehyd* gebildet wird. Verwendet man 10 Volumtheile Wasser, so wird eine namhafte Menge des Aldehyds durch die Bromwasserstoffsäure in ein Oel verwandelt, das leichter als Wasser und darin unlöslich ist. Bei Anwendung von 15 bis 20 Volumtheilen Wasser, wobei die Zersetzung des Bromids nach 15- bis 16-stündigem Erhitzen auf 150 bis 160° vollendet ist, bilden sich nur äufserst geringe Mengen dieses Zersetzungsproductes; der Aldehyd ist fast unverändert in der wässerigen Lösung vorhanden und kann durch Versetzen der Flüssigkeit mit Pottasche und Abdestilliren gewonnen werden. Er wurde durch den Siedepunkt (62 bis 65°) (2) und durch Ueberführen in isobutters. Silber und Calcium als Isobutylaldehyd identificirt. Er löste sich bei 15° in 10 Vol. Wasser. Das zu diesen Versuchen verwendete Isobutylenbromid war aus Isobutylalkohol dargestellt. Letzterer wurde nach Butlerow's (3) Angaben

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 63, 423; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 596. — (2) Aus Isobuttersäure dargestellter Aldehyd siedete bei 61 bis 63° und löste sich bei 20° in 10 Vol. Wasser. — (3) Jahresber. f. 1869, 364.

in Isobutylen übergeführt und dieses in kalt gehaltenes Brom eingeleitet. Durch fractionirte Destillation des Rohproducts wurde es als farblose, nicht reizend riechende, zwischen 148 und 149° siedende Flüssigkeit erhalten, welche bei 14° ein spec. Gew. = 1·798 besafs. Da nach Butlerow das aus Isobutylalkohol entstehende Butylen mit dem aus Trimethylcarbinol erhaltenen identisch ist und der aus diesem Isobutylen durch Einwirkung von Wasser auf dessen Bromid entstehende Isobutylaldehyd nach Linnemann und v. Zotta durch Natriumamalgam in Isobutylalkohol übergeht, so ist hiermit ein weiterer Weg gefunden, um von dem Trimethylcarbinol zum Isobutylalkohol zu gelangen.

Al. Saytzeff (1) erhielt durch Einwirkung von trockenem Natriumamalgam auf eine Mischung von Succinylchlorid und Essigsäure in ätherischer Lösung *Butylglycol.* Butylglycol.

*Bromwasserstoff-Erythrit* $C_4H_8Br_2O_2$ erhält man, nach P. Champion (2), durch 30stündiges Erhitzen von Erythrit mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff auf 110°, Eindampfen der braunen Flüssigkeit im Wasserbad, Ausziehen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol von 40° unter Zusatz von Thierkohle in weifsen, perlmutterglänzenden Krystallen. Unlöslich in Wasser, etwas flüchtig bei 100°, schmilzt bei 130° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Zur Darstellung von *Nitrobromwasserstoff-Erythrit* $C_4H_6Br_2O_2(NO_2)_2$ trägt man gepulverten Bromwasserstoff-Erythrit in ein kaltes Gemenge von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thl. concentrirter Schwefelsäure ein, giefst nach einigen Minuten in Wasser Erythritderivate.

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 427; Chem. Centr. 1871, 468; Bull. soc. chim. [2] 16, 304; Chem. Soc. J. [2] 9, 227. — (2) Compt. rend. 73, 114; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] 16, 301; Zeitschr. Chem. 1871, 348; Chem. Centr. 1871, 534; Chem. Soc. J. [2] 9, 811.

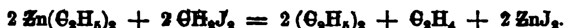
und löst den ausgewaschenen weifsen flockigen Niederschlag in siedendem Alkohol, woraus er in langen, weifsen, biegsamen Nadeln auskrystallisirt. Unlöslich in Wasser, schmilzt bei 75°, explodirt nicht durch Stofs, zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung gelber Dämpfe und wird durch siedende Kalilauge unter Bildung von Salpeter zersetzt. — *Nitrochlorwasserstoff-Erythrit* $C_4H_6Cl_2O_2(NO_2)_2$ wird in analoger Weise wie die vorige Verbindung aus Chlorwasserstoff-Erythrit erhalten; schmilzt bei 60° und besitzt sonst dieselben Eigenschaften wie die Bromwasserstoffverbindung.

Isomeren des Amyls. Bezüglich der Abhandlungen von O. Loew (1) und von H. M'Leod (2) über die Zahl der möglichen *Isomeren des Amyls* müssen wir auf die Originale verweisen.

Quintane. M. Lwow (3) hat Versuche zur Darstellung von *Quintanen* angestellt. — Beim Eintröpfeln von Methylchloracetol $CH_3$-$CCl_2$-$CH_3$ in Zinkmethyl (4) entwickelt sich bei gelindem Erwärmen ein Gas, das die sonstigen Eigenschaften des *Tetramethylmethans* (5) besitzt, jedoch nicht bei —30° zum Krystallisiren gebracht werden konnte. *Normales Quintan* versuchte Lwow durch Einwirkung von Zinkmethyl auf normales Butyljodid darzustellen; beide Körper reagiren jedoch selbst beim Erhitzen auf 115 bis 120° nicht aufeinander. Bei 3tägigem Erhitzen von normalem Butyljodid mit der erforderlichen Menge von Methyljodid und Zink auf 100° bildete sich nur Zinkmethyl. Tertiäres Butyljodid, Methyljodid und Zink wirkten schon

(1) Chem. News **23**, 30; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 273. — (2) Chem. News **23**, 49; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 274. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 257; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 546; Bull. soc. chim. [2] **16**, 300; Chem. Soc. J. [2] **9**, 1026. — (4) Verfährt man umgekehrt, so tritt selbst beim Erwärmen nicht eher eine Reaction ein, als bis die theoretische Menge von Zinkmethyl eingetragen ist. Dieselbe verläuft aber dann so stürmisch, dafs sie stets mit einer Explosion endigt. — (5) Jahresber. f. 1870, 491.

bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein; es wurde noch auf 100° erwärmt. In den Röhren war ein starker Druck vorhanden, es hatten sich Spuren von Zinkmethyl, aber keine unter 30° siedende Verbindung gebildet und war das Hauptproduct eine hochsiedende Flüssigkeit, welche specifisch leichter als Wasser war (Polybutylene ?). Als ein Gemenge von normalem Butyljodid mit Methyljodid in ätherischer Lösung mit Natrium zwei Tage lang bei Siedehitze behandelt wurde, blieb das Butyljodid unverändert. Jodmethylen und Zinkmethyl wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwickelung auf einander ein, jedoch ohne Bildung von Jodzink oder Entwickelung von Gasen. Nach eintägigem Stehen scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen des Gemenges auf 120 bis 125° noch vermehrt. Dabei entsteht Diäthyl und Aethylen : Quintane.



$$2\,Zn(C_2H_5)_2 + 2\,CH_2J_2 = 2\,(C_2H_5)_2 + C_2H_4 + 2\,ZnJ_2.$$

F. Grimm (1) hat durch Eintragen von Natrium in wasserhaltiges Propylmethylaceton $C_3H_5$-$CO$-$CH_3$ *secundären Amylalkohol* $C_3H_5$-$CH(OH)$-$CH_3$ erhalten. Er siedet bei 118 bis 125°. Dabei wurde noch eine bei 225 bis 230° siedende Flüssigkeit erhalten, die wohl das entsprechende Pinakon $C_{10}H_{22}O_2$ war. Anfänglich flüssig, erstarrte es beim ruhigen Stehen nach einigen Tagen zu einer weifsen krystallinischen Masse, die beim gelinden Erwärmen schmolz, dann aber erst nach längerer Zeit, auch wenn die Temperatur tief unter den Schmelzpunkt herabging, wieder fest wurde. Dieser Alkohol und das Pinakon sind wohl identisch mit den von Friedel (2) aus dem „Methylbutyryl" mit Wasserstoff im status nascendi erhaltenen Körpern (3). Secundärer Amylalkohol.

(1) In der in diesem Bericht bei „Acetone" mitgetheilten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1869, 513. — (3) C. Schorlemmer (Chem. Soc. J. [2] 9, 386 Anm.) bemerkt, dafs dieser Alkohol identisch sein müsse mit dem von Wurtz (Jahresber. f. 1868, 446) aus Aethylallyl erhaltenen.

Amylen.

M. Ermolaiew (1) stellte aus dem Dimethyläthylcarbinol (2) ein neues *Amylen* dar. Das *Dimethyläthylcarbinol* (aus Propionylchlorid und Zinkmethyl) konnte trotz vielfach wiederholter fractionirter Destillation nicht von constantem Siedepunkt erhalten werden. Das spec. Gew. einer zwischen 99 und 101° siedenden Fraction wurde bei 0° = 0·828 gefunden. Es erstarrt bei —30° zu einer aus kleinen Nadeln bestehenden Masse. Durch Sättigen mit Jodwasserstoffsäure wurde das *Jodür* als schwere, sich am Licht färbende Flüssigkeit erhalten. Sehr concentrirte alkoholische Kalilauge wirkt leicht auf dieses Jodür ein. Das entstehende *Amylen* siedet bei 35° und besitzt einen eigenthümlichen Geruch. Mit Brom liefert es die Verbindung $C_5H_{10}Br_2$. Das Amylen scheint sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodwasserstoffsäure zu vereinigen; durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° entsteht dasselbe Jodür $C_5H_{11}J$, aus dem es dargestellt wurde.

Amylendinitrin.

Nach L. Henry (3) liefert Amylenoxyd bei Einwirkung von Salpetersäure *Amylendinitrin* $C_5H_{10}(NO_3)_2$.

Hexylalkohol.

A. Franchimont und Th. Zincke (4) fanden, daſs das Oel von *Heracleum giganteum* aus einem Gemenge von *Essigsäure-Octyläther* und dem *Hexyläther der normalen Buttersäure* besteht. Durch Verseifen des gröſstentheils von 201 bis 206° übergehenden Oeles mit ganz concentrirter wässeriger Kalilösung und Fractioniren werden die beiden Alkohole rein erhalten. Der *Octylalkohol* ist der früher von Zincke (5) aus dem Oel von Heracleum Spondylium erhaltene. Der *Hexylalkohol* $C_6H_{14}O$ ist eine

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **16**, 302; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 451; Zeitschr. Chem. 1871, 275; Chem. Soc. J. [2] **9**, 1036; Bull. soc. chim. [2] **16**, 301. — (2) Jahresber. f. 1867, 580. — (3) In der S. 404 mitgetheilten Abhandlung. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 822; ausführl. Mittheil. Ann. Chem. Pharm. **163**, 193. — (5) Jahresber. f. 1869, 370.

farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, von durchdringendem aromatischem Geruch. Er siedet unter 752·46 mm (auf 0° reducirt) bei 156·6° (corr., die Corr. = 2·6°); befand sich der Quecksilberfaden ganz im Dampf, so lag der Siedepunkt unter demselben Druck bei 157 bis 158°. Spec. Gew. bei 23° = 0·819. Er ist ein primärer Alkohol; beim Oxydiren liefert er Capronsäure (1). — Das mit rothem Phosphor und Jod daraus dargestellte *Hexyljodid* $C_6H_{13}J$ siedet unter 752·46 mm (auf 0° red.) bei 179·5° (corr., die Corr. = 3·5°). Es ist eine farblose, am Licht röthlich werdende Flüssigkeit von schwachem Geruch. Unlöslich in Wasser, mit Alkohol, Aether u. s. w. mischbar. Spec. Gew. bei 17·5° = 1·4115. — *Essigsäure-Hexyläther* $C_6H_{13}O . C_2H_3O$, dargestellt durch Erhitzen des Jodids mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Kalium, bildet eine farblose ölige Flüssigkeit von angenehmem Obstgeruch. Unter einem Druck von 760 mm (auf 0° reduc.) lag der Siedepunkt bei 169 bis 170° (Thermometer ganz im Dampf); nach Kopp bestimmt lag er bei 168·7° (die Corr. = 3·7°). Spec. Gew. bei 17·5° = 0·889. — *Capronsäure-Hexyläther* $C_6H_{13}O . C_6H_{11}O$ wurde als Nebenproduct bei der Oxydation des Hexylalkohols erhalten. Oelige, fast geruchlose Flüssigkeit, die unter 761·17 mm (auf 0° red.) bei 245·6° (die Corr. = 8·6°) siedet. Spec. Gew. bei 17·5° = 0·865. Hexylalkohol.

J. Prianichnikow (2) erhielt *Dimethylpseudopropylcarbinol* $C_6H_{14}O = C(OH)[CH(CH_3)_2](CH_3)_2$ durch Mischen von 1 Mol. Isobuttersäurechlorid (3) mit 2 Mol. Zinkmethyl und Zersetzen der sich bei 8 tägigem Stehen in Dimethylpseudopropylcarbinol.

(1) Vgl. diesen Bericht : Säuren der Fettreihe. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. 16, 299; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 275; Chem. Centr. 1871, 451; Bull. soc. chim. [2] 16, 308; Chem. Soc. J. [2] 9, 1035. — (3) Die Isobuttersäure wurde durch Oxydation von Gährungsbutylalkohol mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Das Isobuttersäurechlorid wurde erhalten, indem man 1 Mol. Säure auf 1 Mol. Phosphorsuperchlorid reagiren liefs und nachher mit 2 Mol. isobutters. Natrium versetzte. Das Chlorid siedete zwischen 89 und 92° (der gröfste Theil bei 92°).

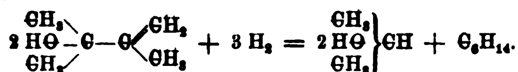
Tafeln ausscheidenden Verbindung mit Wasser. Der durch Destillation abgeschiedene und wie das Trimethylcarbinol gereinigte Alkohol ging nach dem Trocknen mit Baryt gröfstentheils bei 112 bis 113° über. Er ist eine farblose, in Wasser merklich lösliche, campherartig riechende Flüssigkeit, die bei — 20° zähflüssig wird und bei — 35° zu weifsen, langen, feinen, seideglänzenden Nadeln erstarrt. Spec. Gew. bei 0° = 0·8364. Der Ausdehnungscoëfficient für 1° zwischen 0° und 50° ist = 0·00099. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure liefert er Aceton $C_3H_6O$ und wenig Essigsäure.

Pinakon gegen Jodwasserstoff. Leitet man, nach E. Linnemann (1), Jodwasserstoffgas über *Pinakon,* das sich in einer mit einem Rückflufskühler verbundenen Retorte befindet, so wird das Gas vollständig unter heftiger Wärmeentwickelung und Freiwerden von Jod absorbirt. Man vollendet die vollständige Sättigung zuletzt unter gelindem Erwärmen der Flüssigkeit, destillirt den Retorteninhalt, wäscht das Destillat mit Kalilösung und Wasser, wobei keine organische Säure in Lösung geht, trocknet das Product mit wasserfreier Phosphorsäure und destillirt. Die Flüssigkeit beginnt schon bei 40° zu sieden, bei 88 bis 96° geht unreines Isopropyljodür über und es bleibt nur sehr wenig höher siedender Rückstand. Bei 16stündigem Erhitzen des rohen Isopropyljodürs mit dem zehnfachen Volum Wasser wurde dieses zu $^5/_6$ gelöst, indem ein schweres, nicht näher untersuchtes Oel zurückblieb. Der aus der wässerigen Lösung abgeschiedene und getrocknete Isopropylalkohol siedete zwischen 80 und 82° und lieferte beim Sättigen mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure reines, bei 88 bis 90° siedendes Isopropyljodür, das durch Lösen in Aether, Versetzen der eiskalten Lösung mit benzoës. Silber und Verdunsten der von dem

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 62, 255; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 595.

Pinakon gegen Jodwasserstoff.

sich rasch abscheidenden Jodsilber abfiltrirten Lösung in den Benzoësäureäther verwandelt wurde. Dieser *Benzoësäure-isopropyläther* zersetzt sich beim Erhitzen unter heftigem Aufbrausen in Benzoësäure und Propylen. Der unter 88° siedende Theil des Rohproductes der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Pinakon wurde zur Zerstörung des darin noch vorhandenen Isopropyljodürs 16 Stunden lang mit dem zehnfachen Volum Wasser auf 100° erhitzt und wurde so eine geringe Menge eines auf Wasser schwimmenden farblosen, eigenthümlich riechenden, sehr rasch verdunstenden Kohlenwasserstoffs erhalten, der zwischen 50 und 72° (Hauptmenge bei ca. 70°) überdestillirte und bei der Analyse mit der Formel $C_6H_{14}$ annähernd übereinstimmende Zahlen lieferte. Bei Einwirkung von Jodwasserstoff geht demnach das Pinakon zunächst (wie durch verdünnte Säuren) in Pinakolin über und dieses liefert weiter Isopropylalkohol und einen Hexylwasserstoff :



Triäthylcarbinol.

A. Nahapetian (1) hat *Triäthylcarbinol* $C(OH)(C_2H_5)_3$ durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Propionylchlorid (2) dargestellt. Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches von 1 Mol. des Chlorids mit 2 Mol. Zinkäthyl verdickt sich die Masse und wird beim Erwärmen im Wasserbade unter geringer Gasentwickelung völlig dick. Durch Zersetzen der Masse mit Wasser und Destillation erhält man aufser dem Alkohol eine nicht unbeträchtliche Menge eines öligen Körpers, der bei Behandlung mit viel Wasser als darin unlöslich zurückbleibt, während der Alkohol sich löst. Letzterer wird mittelst Kaliumcarbonat aus der wässerigen

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **16**, 296; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 274; Chem. Centr. 1871, 450; Bull. soc. chim. [2] **16**, 303; Chem. Soc. J. [2] **9**, 1035. — (2) Das Propionylchlorid (Siedep. 80 bis 81°) war mittelst Phosphorsuperchlorid aus Propionsäure, diese aus Aethylcyanür dargestellt worden.

Triäthylcarbinol.

Lösung abgeschieden, mit Baryt getrocknet und rectificirt. Bei einer zweiten Operation, bei der die Mischung von Zinkäthyl und Propionylchlorid 25 Tage lang gestanden hatte und dann ohne vorheriges Erwärmen mit Wasser zersetzt wurde, bildete sich das erwähnte Oel fast nicht und war das erhaltene Carbinol überhaupt viel reiner. Es siedet bei 140 bis 142°, ist farblos, riecht campherartig, besitzt einen aromatischen, Anfangs brennenden, dann erfrischenden Geschmack, löst sich schwer in Wasser und wird bei — 20° dickflüssig. Spec. Gew. bei 0° = 0·8593. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure wurde neben etwas Kohlensäure eine Flüssigkeit erhalten, die dem Geruch nach ein wenig unzersetzten Alkohol enthielt, zum gröfsten Theil von Natrium nicht angegriffen wurde, sich energisch mit Brom verband und demnach wohl *Heptylen* $C_7H_{14} = C\begin{cases}(C_2H_5)_2 \\ CH . CH_3\end{cases}$ war. Ein Aceton $CO(C_2H_5)_2$ konnte nicht nachgewiesen werden. Aufser Essigsäure bildete sich noch eine kohlenstoffreichere Säure (Propionsäure ?).

Pseudoheptylen.

W. Markownikoff (1) erhielt durch Erhitzen von Oxyisocaprylsäure (2) mit Wasser ein *Pseudoheptylen* :



$$C_8H_{16}O_3 = C_7H_{14} + CO_2 + H_2O.$$

Es wurde so viel der reinen Säure mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure in Röhren eingeschmolzen, dafs in der Siedehitze nur $^1/_3$ der Säure sich in Wasser lösen konnte. Nach 12stündigem Erhitzen auf 180° wurden die in einer Kältemischung sich befindenden Röhren geöffnet und nach dem Entfernen der Gase abermals erhitzt. Nach 30stündigem Erhitzen ist die Säure verschwunden und hat sich Pseudoheptylen als leichte Flüssigkeit abgeschieden, die nach wiederholtem Destilliren über

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 268; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 566; Chem. Soc. J. [2] 9, 1027. — (2) Jahresber. f. 1870, 646.

Natrium zwischen 81 und 83° übergeht. Das Rohproduct hat einen schwachen Camphergeruch von anhaftendem Heptylalkohol, auf den das Natrium erst gegen das Ende der Destillation einwirkt. Der Rückstand in der Retorte scheidet dann auf Wasserzusatz eine stark campherig riechende Oelschicht ab. Das reine Pseudoheptylen ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von demselben Geruch, wie die übrigen leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe. Spec. Gew. bei 14° = 0·6985. Dampfdichte = 3·272 (berechnet 3·387). Löst sich sehr wenig in Wasser, nimmt aber selbst leichter Wasser auf. Es verbindet sich leicht mit Brom unter Abgabe von HBr. *Pseudoheptyljodid* $G_7H_{15}J$ erhält man durch Einleiten von Jodwasserstoff in Pseudoheptylen als schwere Flüssigkeit, die sich beim Destilliren zersetzt. Auch Bromwasserstoff verbindet sich damit und zersetzt sich das *Pseudoheptylbromid* $G_7H_{15}Br$ bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 100° hauptsächlich in Pseudoheptylen unter gleichzeitiger Bildung von wenig *Pseudoheptylalkohol* $G_7H_{15}.\Theta H$. Den Alkohol aus dem Pseudoheptylen mittelst Schwefelsäure darzustellen gelang noch weniger, da diese nur polymerisirend einwirkt. Am besten erhält man ihn durch Zersetzen von Pseudoheptyljodid mit feuchtem Silberoxyd. Der durch Destillation über Natrium gereinigte Alkohol siedet bei 123 bis 132°, ist leichter als Wasser, löst sich in diesem nur schwer, riecht campherartig und erstarrt noch nicht bei — 20°. Beim Oxydiren mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure spaltet er sich, wie bei vielen Reactionen, zunächst in Wasser und Pseudoheptylen. Die Oxydation verläuft sehr schwer und entsteht dabei kein Aceton, aber Säuren von niederem Kohlenstoffgehalt. Markownikoff ist der Ansicht, dafs diesem Pseudoheptylen, dem Pseudoheptyljodid und dem Alkohol die Formeln:

Pseudoheptylen.

| | | |
|---|---|---|
| $(CH_3)_2$ | $(CH_3)_2$ | $(CH_3)_2$ |
| $C$ | $CJ$ | $C(OH)$ |
| $CH$ | $CH_2$ | $CH_2$ |
| $CH$ | $CH$ | $CH$ |
| $(CH_3)_2$ | $(CH_3)_2$ | $(CH_3)_2$ |

zukommen und vermuthet, dafs dieses Pseudoheptylen mit dem von Wurtz erhaltenen identisch sei.

Salpetersäure-cetyläther. P. Champion (1) erhielt den *Salpetersäure-cetyläther* (*Nitro-Aethal*) $C_{16}H_{33}(NO_2)O$ durch Eintragen von gepulvertem Cetylalkohol in ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure, Waschen des sich ausscheidenden Oeles mit Wasser (zweckmäfsig nach vorherigem Lösen in Aether) und Trocknen im Vacuum als farblose, bei + 10 bis + 12° erstarrende Flüssigkeit. Durch langsames Abkühlen werden lange abgeplattete Nadeln erhalten. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in warmem, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer löslich in Amyl- und Methylalkohol. Spec. Gew. = 0·91. Beim Erhitzen wird er unter Abscheidung von Kohle zersetzt, brennt schwer, nimmt auf eine heifse Platte gegossen den sphäroidalen Zustand an und brennt dann mit rufsender Flamme. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn.

Paraffin. T. E. Thorpe und J. Young (2) theilten eine Untersuchung mit über die vereinigte Wirkung von Hitze und Druck auf die Paraffine. Sie fanden, dafs dieselben unter geringer Gasentwickelung nahezu vollständig in bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Kohlenwasserstoffe verwandelt werden, wenn sie in geschlossenen Gefäfsen bei hoher Temperatur wiederholt destillirt werden. Zur Umwandlung gröfserer Mengen bedienten sich Thorpe und

(1) Compt. rend. **73**, 571; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 469; Chem. Centr. 1871, 611. — (2) Vorl. Mittheil. Lond. R. Soc. Proc. **19**, 370; Chem. Soc. J. [2] **9**, 342; Chem. News **23**, 124; Zeitschr. Chem. 1871, 280; Bull. soc. chim. [2] **15**, 235; ausführl. Mittheil. Ann. Chem. Pharm. **165**, 1; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 556.

Young eines Apparates, der aus zwei schmiedeeisernen Quecksilberflaschen bestand, die durch eine gebogene, mit Hahn und Ventil versehene eiserne Röhre in Verbindung standen. Eine der Flaschen wurde mit dem Paraffin beschickt und über gewöhnlichem Kohlenfeuer erhitzt und die Hitze so geregelt, daſs ein Druck von 20 bis 25 Pfund in dem Apparate herrschte. Die verflüchtigten Producte destillirten in die zweite Flasche über, die als Condensator diente. In etwa vier bis fünf Stunden war die Operation beendet. Es scheint unerläſslich, daſs das Paraffin in bezeichneter Weise überdestillirt und condensirt werde. Durch bloſses Erhitzen in einer Röhre und Zurückflieſsenlassen der verdichteten Dämpfe wird niemals die Verflüssigung des Paraffins erreicht. Es scheint auch, daſs nur Paraffine, die einen auſserordentlich hohen Siedepunkt haben und unter gewöhnlichen Bedingungen fest sind, in dieser Weise zersetzt werden können. Bei etwa 255° siedende Paraffine konnten ohne Zersetzung wiederholt in einer geschlossenen Schenkelröhre hin und her destillirt werden. Das zur Darstellung gröſserer Mengen der Zersetzungsproducte verwandte Paraffin war aus Schieferkohle gewonnen, schmolz bei 46°, erstarrte bei 43° und besaſs ein spec. Gew. = 0·906 bei 13°, wenn es unter einem Ueberdruck von 0·75 m Quecksilberhöhe erstarrt war (1). Paraffin.

(1) In dem unter gewöhnlichen Verhältnissen erstarrten Paraffin findet sich stets eine sehr groſse Menge kleiner Höhlungen, welche die Veranlassung zu Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des spec. Gewichtes sind. Läſst man das Paraffin unter Druck erstarren, so kann die Bildung dieser Höhlungen gröſstentheils vermieden werden. Thorpe und Young benutzten dazu ein beiderseits offenes U förmig gebogenes Rohr, an dessen Bug ein mit einem Kork zu verschlieſsendes kurzes Ansatzrohr angebracht ist. Man gieſst zunächst etwas Quecksilber ein, füllt den kürzeren Schenkel mit geschmolzenem Paraffin, verschlieſst denselben unter Vermeidung von Luftblasen mit einem Kautschukstöpsel und gieſst rasch in den längeren Schenkel Quecksilber ein, bis es etwa 0·8 m über dem Spiegel in der kürzeren Röhre steht.

Paraffin. Es enthielt 45·14 Proc. C und 14·81 Proc. H. (Ein anderes bei 46·7° schmelzendes Paraffin aus Torf enthielt 85·09 Proc. C und und 15·10 Proc. H). 3½ kg Paraffin lieferten etwa 4 l Kohlenwasserstoffe. Dieses Product, das sich als ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_nH_{2n+2}$ mit Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_nH_{2n}$ erwies, wurde zunächst fractionirt, dann wurden die einzelnen Fractionen mit Brom behandelt und die Bromüre $C_nH_{2n}Br_2$ von den Kohlenwasserstoffen $C_nH_{2n+2}$ durch fractionirte Destillation getrennt. Zersetzten sich die Bromüre $C_nH_{2n}Br_2$ beim Destilliren, so wurden sie durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in die gebromten Verbindungen $C_nH_{2n-1}Br$ übergeführt. Auf diese Weise wurden von Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_nH_{2n+2}$ die folgenden isolirt :

| | Siedepunkt | Spec. Gew. | |
|---|---|---|---|
| Pentan | 35 bis 37° | | |
| Hexan | 67 „ 68 | bei 18° | 0·6631[1]) |
| Heptan | 97 „ 99 | „ 18·5 | 0·6913 |
| Octan | 122 „ 125 | „ 15·6 | 0·7165 |
| Nonan | 147 „ 148 | „ 13·5 | 0·7279[2]). |

[1]) Verglichen mit Wasser von derselben Temperatur. — [2]) Dampfdichte 64·0 (H = 1).

Von Derivaten der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}$ wurden erhalten :

| | Siedepunkt | Spec. Gew. | |
|---|---|---|---|
| $C_5H_{10}Br_2$ | 184 bis 188° | | |
| $C_6H_{12}Br_2$ | 195 „ 200 | bei 20° | 1·5967 |
| $C_7H_{14}Br_2$ | erleidet Zersetzung | „ 18·5 | 1·5146 |
| $C_8H_{15}Br$ | 185 bis 190° | | |
| $C_8H_{16}Cl_2$ | bei ca. 235° unter Zersetzung | | |
| $C_9H_{17}Br$ | 208 bis 212°. | | |

Beim Einleiten von Untersalpetersäure in das bei 122 bis 125° siedende Gemenge von *Octan* und *Octylen* wurde diese heftig absorbirt. Es schied sich ein schweres Oel aus, das einen dem Castoröl ähnlichen Geruch besafs und bei der Destillation, auch im Dampfstrome, augenblicklich

zersetzt wurde. Durch Einwirkung von Chlor auf *Nonan* im Sonnenlicht und Rectificiren des Productes wurde eine bei 190 bis 198° siedende Flüssigkeit erhalten, die die Zusammensetzung des *Nonylchlorids* besafs und wohl eine Mischung von primärem und secundärem Chlorid war. Spec. Gew. bei 14° = 0·8962. Dabei entstand noch ein bei 240 bis 245° siedendes Product (wahrscheinlich die Verbindung $C_9H_{18}Cl_2$). Die bei 170 bis 172° übergehenden Kohlenwasserstoffe liefsen sich durch Anwendung von Brom nicht trennen. Es wurde mit Salpeterschwefelsäure unter Abkühlen vorsichtig behandelt und nach 17 stündigem Stehen das klare bernsteingelbe Oel gewaschen und im Dampfstrom destillirt. Nachdem etwa $^1/_3$ der Flüssigkeit übergegangen war zersetzte sich das im Kölbchen Zurückgebliebene plötzlich, wurde nahezu fest und entwickelte reichlich Stickoxyd. Durch Destilliren des Uebergegangenen über Natrium wurde *Dekatylwasserstoff* $C_{10}H_{22}$ als eine bei 166 bis 168 siedende Flüssigkeit erhalten. Spec. Gew. bei 13·5° = 0·7394. Dampfdichte = 72·8 (H = 1). Die zwischen 192 und 197° siedende Fraction war wahrscheinlich eine Mischung von *Hendekatylwasserstoff* und *Hendekatylen* in gleichen Verhältnissen. — Die zwischen 200 und 300° übergehenden Producte erwiesen sich durch ihr Verhalten gegen Brom als Mischungen von Kohlenwasserstoffen $C_nH_{2n}$ und $C_nH_{2n+2}$. Durch Umkrystallisiren des über 360° siedenden Rückstandes aus Aether wurde ein bei 41·5 schmelzender, bei 40·5° erstarrender, aus Aether in weifsen atlasglänzenden Schuppen krystallisirender Kohlenwasserstoff erhalten, der 85·19 Proc. C und 15·34 Proc. H enthielt, sich durch sein Verhalten gegen Brom als ein Kohlenwasserstoff der Reihe $C_nH_{2n+2}$ charakterisirte und sich durch vereinigte Wirkung von Hitze und Druck in Kohlenwasserstoffe der Reihen $C_nH_{2n+2}$ und $C_nH_{2n}$ spaltete. Paraffin.

---

Aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate. Gesetzmäfsigkeiten in der aromatischen Gruppe.

R. Fittig (1) weist darauf hin, dafs alle Orthoverbindungen beim Behandeln mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure nicht die für die Meta- und Paraverbindungen charakteristischen Oxydationsproducte liefern, sondern ganz zerstört werden. Die Thatsache, dafs bei Einwirkung von Salpetersäure und von Schwefelsäure auf Toluol jedesmal zwei isomere Substitutionsproducte, vorzugsweise die Paraverbindungen und daneben in kleiner Menge die Orthoverbindungen, aber keine der Metareihe entsprechenden Producte entstehen, berechtigt zu der Annahme, dafs diefs auch bei dem Chlor und dem Brom der Fall ist und dafs die kleine Menge von flüssiger Verbindung, welche den Schmelzpunkt des Parabromtoluols herabdrückt, Orthobromtoluol ist, was auch mit anderen von Fittig erörterten Beobachtungen im Einklang steht.

Constitution des Benzols; Ortsbestimmung aromatischer Verbindungen.

H. Hübner (2), sowie C. Gräbe (3) haben Ihre Ansichten über die *Constitution des Benzols* und über die *Ortsbestimmung aromatischer Verbindungen* mitgetheilt. Bezüglich dieser Darlegungen müssen wir auf die Abhandlungen verweisen.

Constitution von Benzolderivaten.

V. v. Richter (4) machte Mittheilung über die *Constitution von Benzolderivaten.* — Aus dem durch directes Bromiren von Benzol dargestellten *Dibrombenzol* vom Schmelzpunkt 89° erhielt V. Meyer (5) Terephtalsäure, woraus Er schlofs, dafs dieses Dibrombenzol der Parareihe angehöre, während andererseits Aug. Mayer (6) dieses Dibrombenzol durch Einwirkung von Phosphorsuperbromid auf Bromphenol erhielt, aus dem Körner (7) gewöhnliche Oxybenzoësäure darstellte, wonach das Dibrombenzol

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 179. — (2) Ann. Chem. Pharm. **158**, 33; weitere Mittheil. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 611. — (3) Deutsch. ch Ges. Ber. 1871, 501. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 459 u. 553; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 436; Bull. soc. chim. [2] **16**, 121; Chem. Soc. J. [2] **9**, 686, 824. — (5) Jahresber. f. 1870, 516. — (6) Jahresber. f. 1866, 557. — (7) Jahresber. f. 1867, 414.

zur Orthoreihe gehört. v. Richter zeigte nun, daſs das Dibrombenzol einerseits zum Chinon, andererseits zur Reihe der Orthooxybenzoësäure gehört. Er erhielt aus dem durch Nitriren von Brombenzol dargestellten Bromnitrobenzol vom Schmelzpunkt 125° das Dibrombenzol vom Schmelzpunkt 89°, indem Er ersteres zunächst mittelst Zinn und Salzsäure in Bromamidobenzol (Schmelzpunkt 61 bis 62°) verwandelte, das in langen Nadeln krystallisirende salpeters. Salz desselben mit salpetriger Säure behandelte und das mit Bromwasser gefällte Diazoperbromid durch Kochen mit Alkohol zersetzte. Da das angewandte Bromnitrobenzol auch aus Nitranilin entsteht, dieses aber nach Hofmann (1) durch Reduction und Oxydation Chinon liefert, so gehört auch das bei 89° schmelzende Dibrombenzol zur Reihe des Chinons, was noch dadurch bestätigt wird, daſs v. Richter beim Erhitzen von Bromnitrobenzol mit Kalilauge in zugeschmolzenen Röhren Orthonitrophenol erhielt, das nach Körner (2) in Amidophenol und Chinon übergeführt werden kann. Es gehört demnach das Dibrombenzol nach zwei Uebergängen zur Reihe des Chinons; für den Uebergang in Terephtalsäure nimmt v. Richter eine Umsetzung an (s. u.). Diese Beobachtungen bestätigen, daſs *ein* Uebergang für die Constitution nicht entscheidend ist. Davon ausgehend, daſs nur dann mit Sicherheit über die Constitution geurtheilt werden kann, wenn von drei isomeren Körpern drei analoge Uebergänge vorliegen, hat v. Richter versucht, von den drei Chlor-, Brom- und Jodnitrobenzolen zu den entsprechenden substituirten Benzoësäuren zu gelangen. Bei Versuchen, diesen Uebergang auszuführen, fand v. Richter (3) eine *neue Synthese von Säuren,* welche auf der Einwirkung von Cyankalium auf

Constitution von Benzolderivaten.

(1) Jahresber. f. 1861, 512; f. 1863, 422. — (2) Jahresber. f. 1867, 615. — (3) Vorläuf. Mittheil. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 21; im Ausz. Sill. Am. J. [3] 2, 203; Bull. soc. chim. [2] 15, 106; Chem. Centr. 1871, 83.

Constitution von Benzol-derivaten.

Nitrokörper beruht. Letztere werden mit ca. 2 Aeq. reinem Cyankalium und Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 180 bis 200° und höher drei bis fünf Stunden lang erhitzt. Dabei findet Substitution von $N\Theta_2$ durch $\Theta N$ statt, indem salpetrigs. Kali entsteht, das auf Cyankalium unter Bildung von Ammoniak reagirt, wovon sich v. Richter durch einen speciellen Versuch überzeugte; das Ammoniak findet sich zum Theil als kohlens. Salz sublimirt vor. Der dunkle breiige Röhreninhalt wird mit alkoholischer Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekocht, mit Wasser versetzt, filtrirt, durch Salzsäure gefällt, in kohlens. Ammoniak, das stets etwas braune Substanz zurückläfst, gelöst und mit Thierkohle gekocht. Diese Reinigung wird mehrmals wiederholt, bis die gefällte Säure weifs ist. Die Ausbeute beträgt bis zu 40 Proc. der theoretischen. — Aus dem bei 125° schmelzenden Bromnitrobenzol (1) wurde mittelst Cyankalium *Orthobrombenzoësäure* erhalten, welche aus dem rohen Ammoniaksalz in conc. Lösung mit Chlorbaryum gefällt und aus dem Baryumsalz wieder abgeschieden wurde. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wurde sie in Orthoxybenzoësäure übergeführt. — Das nach Griefs (2) dargestellte, bei 56° schmelzende Bromnitrobenzol aus Dinitrobenzol lieferte beim Erhitzen mit Cyankalium auf 200° *Metabrombenzoësäure* (3) neben einer geringen Menge einer bromhaltigen Säure, die sublimirt bei 243° schmolz und demnach wahrscheinlich Parabrombenzoësäure war. v. Richter nimmt an, dafs bei der hohen Temperatur der Reaction eine geringe Umsetzung stattfand. — Bei 37° schmelzendes Bromnitrobenzol aus Brombenzol, das etwas Orthobromnitrobenzol (Schmelzpunkt 125°) enthielt, gab beim Erhitzen mit Cyankalium auf 200° nur eine Spur von Orthobrombenzoësäure. Auch

(1) Jahresber. f. 1869, 666. — (2) Jahresber. f. 1866, 457. — (3) Vgl. diesen Bericht : Säuren, aromatische.

umkrystallisirtes, jetzt bei 38 bis 39° schmelzendes Bromnitrobenzol verhielt sich ebenso und auch beim Erhitzen auf 280°, wobei schon Verkohlung stattfand, wurde dasselbe Resultat erhalten. Es reagirt demnach Cyankalium nicht auf das bei 37 bis 39° schmelzende Bromnitrobenzol, was begreiflich erscheint, wenn man dafür die Parastellung und eine Abhängigkeit der Reactionsfähigkeit des Broms von der relativen Stellung zur Nitrogruppe annimmt. — Das bei 84° schmelzende Chlornitrobenzol (1) liefert beim Erhitzen mit Cyankalium *Orthochlorbenzoësäure* (Schmelzpunkt 152° bis 153°). — Bei 46° schmelzendes Chlornitrobenzol reagirt mit Cyankalium erst bei 250 bis 270° und giebt *Chlorsalylsäure* (Schmelzpunkt der ausgeschiedenen Säure 132 und 134°, der aus der Mutterlauge erhaltenen 137°). — Das flüssige Chlornitrobenzol wurde nicht untersucht. — Aus Jodnitrobenzol vom Schmelzpunkt 35 bis 36° (2) wurde neben einer geringen Menge von Parajodbenzoësäure (Schmelzpunkt 267°) hauptsächlich *Metajodbenzoësäure* (3) (Schmelzpunkt 156°) erhalten, welche von der ersteren durch ihr leichtlösliches Baryumsalz getrennt wurde. Constitution von Benzolderivaten.

Aus dem Mitgetheilten folgert v. Richter, daſs das Chinon zur Reihe der Orthoderivate der Benzoësäure gehört und daſs die sogenannten Paraderivate des Benzols und Phenols, das Parajodanilin, das Resorcin zur Reihe der Salicylsäure gehören. Daraus folgt, daſs die dritte isomere Reihe, das flüssige Chlornitrobenzol, das bei 37 bis 39° schmelzende Bromnitrobenzol, das flüchtige Nitrophenol, das Pyrocatechin, zur Parareihe gehören :

(1) v. Richter trennte die bei der Nitrirung des Chlorbenzols (Jahresber. f. 1866, 551) entstehenden zwei Chlornitrobenzole durch Destillation mit Wasser, wobei von dem flüssigen nur sehr wenig erhalten wurde. Das Chlornitrobenzol vom Schmelzp. 46° wurde nach Grieſs (Jahresber. f. 1866, 457) aus Paranitranilin (aus Dinitrobenzol) erhalten. — (2) Jahresber. f. 1866, 458. — (3) Vgl. diesen Bericht : Säuren, aromatische.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_4BrNO_2$ | 125° | 56° | 87° |
| $C_6H_4ClNO_2$ | 84 | 46 | flüssig |
| $C_7H_5BrO_2$ | 153 | 137·5 | — |
| $C_7H_5ClO_2$ | 152 | 137 | — |

v. Richter ist der Ansicht, dafs bei der von Irelan (1) und von Garrick (2) durch Destilliren mit Cyankalium bewirkten Ueberführung der Brombenzolsulfosäure und der Benzoldisulfosäure in Terephtalsäure eine Umlagerung stattfindet, indem die zwei Cyangruppen sich von einander entfernen (3). In ähnlicher Weise liefse sich die Bildung von Terephtalsäure nach V. Meyer aus Dibrombenzol, das zur Chinonreihe gehört, erklären.

Bildungsweisen von Kohlenwasserstoffen.

Fr. Pfankuch (4) machte Mittheilung über *Bildungsweisen von Kohlenwasserstoffen* (5). Er erhielt beim Erhitzen von Phenolkalium mit essigs. Kalium neben höher siedenden, zum Theil krystallinischen Producten *Toluol*, jedoch nur in geringen Mengen. Kaliumäthylat liefert bei Einwirkung von benzoësaurem Salz *Aethylbenzol*. Beim Erhitzen von Phenolkalium mit bernsteinsaurem Kalium destillirt eine Flüssigkeit, aus der Natronlauge ein Oel abscheidet, das neben Toluol einen höchst angenehm riechenden Körper enthält. Oxalsaures Salz und Phenolkalium geben *Diphenyl*. — Beim Erhitzen von Salzen organischer Säuren mit Schwefel entstehen neben schwefelsauren Salzen Kohlenwasserstoffe und erhielt Pfankuch so aus benzoë-

(1) Jahresber. f. 1869, 617. — (2) Jahresber. f. 1869, 395. — (3) v. Richter führt an, dafs es nicht gelinge, mehr als 1 $CN$ an ein Kohlenstoffatom zu binden, und dafs zwei Cyangruppen sich in der Nähe zu hindern scheinen. — Es möge hier auf die Untersuchungen von F. Fairley (Jahresber. f. 1864, 412, Anm. 3) und von Pfankuch (dieser Bericht S. 434) über das Cyanoform $CH(CN)_3$ hingewiesen werden. — (4) J. pr. Chem. [2] **4**, 35; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 547; Bull. soc. chim. [2] **16**, 314; Chem. Soc. J. [2] **9**, 895. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1870, 559.

saurem Baryum hauptsächlich *Tolan* neben Benzol und Schwefeltolan :



$$(C_7H_5O_2)_2Ba + S = BaSO_4 + (C_7H_5)_2.$$

Das Tolan wurde durch wiederholtes Destilliren über feinzertheiltes Blei oder Erhitzen der ätherischen Lösung mit Blei oder Kupfer und Rectificiren rein erhalten. Aus den bei Einwirkung von Schwefel auf essigsaures Baryum entstehenden Producten hat Pfankuch den *Kohlenwasserstoff* $C_4H_6$ isolirt.

**Neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe.**

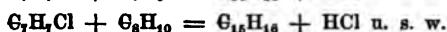
Th. Zincke (1) machte Mittheilung über eine *neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe*, welche durch Einwirkung fein zertheilter Metalle, wie Kupfer, Zink, auf ein Gemenge von Benzylchlorid mit Benzolkohlenwasserstoffen entstehen. Dabei betheiligen sich die letzteren mit grofser Energie an der Reaction unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung von Chlormetallen. Es wurde schon früher (2) erwähnt, dafs bei Einwirkung von fein zertheiltem Kupfer auf Benzylchlorid nur harzartige Producte entstehen. Es zeigte sich, dafs beim Verdünnen des Benzylchlorids mit Aether oder niedrig siedenden Petroleumkohlenwasserstoffen keine Einwirkung eintritt, dafs bei Anwendung höher siedender Kohlenwasserstoffe derselben Reihe Harzbildung stattfindet, und dafs diese sich nur dann vermeiden läfst, wenn Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe zur Verdünnung angewandt werden. Auf ein Gemenge von Benzylchlorid mit Benzol oder Toluol wirkt Kupfer erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 150 bis 160° ein, Zinkstaub jedoch schon beim Erwärmen im Dampfbade. Kupfer reagirt auf ein Gemisch von Toluol und Xylol, sowie auf Aethylbenzol beim Kochen mit Benzylchlorid. Ein aus der Coupier'schen Fabrik stammendes Xylol vom

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 298 u. 509; ausführl. Mittheil. Ann. Chem. Pharm. **159**, 367 u. **161**, 93; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 371 u. 452; Bull. soc. chim. [2] **15**, 264 u. **16**, 141; Chem. Soc. J. [2] **9**, 508 u. 688. — (2) Jahresber. f. 1870, 569.

Neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Siedepunkt 139° konnte ohne Veränderung mit Benzylchlorid und Kupfer gekocht werden, aber ein mit Hülfe von Xylylschwefelsäure dargestelltes Xylol (Siedepunkt 139 bis 141°) reagirte sehr heftig damit, ebenso Camphercymol, und bei Anwendung von Zink auch das Coupier'sche Xylol. Dafs die Benzolkohlenwasserstoffe sich an der Reaction betheiligen, geht daraus hervor, dafs bei quantitativ ausgeführten Versuchen das Gewicht der entstehenden Kohlenwasserstoffe mehr betrug, als das Benzylchlorid für sich allein hätte liefern können. Die Reactionen verlaufen im Wesentlichen nach den Gleichungen :


$$C_7H_7Cl + C_6H_6 = C_{13}H_{12} + HCl$$

$$C_7H_7Cl + C_7H_8 = C_{14}H_{14} + HCl$$

$$C_7H_7Cl + C_8H_{10} = C_{15}H_{16} + HCl \text{ u. s. w.}$$

Das erste Glied dieser Reihe, das schon von Jena (1) durch trockene Destillation des diphenylessigs. Baryums erhalten und Diphenylsumpfgas genannt wurde, bezeichnet Zincke als *Benzylbenzol* $C_6H_5$-$CH_2$-$C_6H_5$. Zur Darstellung desselben erwärmt man 100 g Benzylchlorid mit 60 g Benzol und 30 bis 40 g Zinkstaub am Rückflufskühler, bis die Reaction eintritt. Läfst die Chlorwasserstoffentwickelung nach, so erwärmt man von Neuem. Entweicht auch bei lebhaftem Kochen kein Chlorwasserstoff mehr, so destillirt man die vom Zink abgegossene Flüssigkeit. Das unter 200° Uebergehende wird bei einer neuen Darstellung wieder verwendet. Durch fortgesetztes Fractioniren des zwischen 200 und 350° Uebergehenden erhält man das Benzylbenzol als eine klare, farblose, zwischen 260 und 265° siedende Flüssigkeit. Zur weiteren Reinigung läfst man in der Kälte erstarren, prefst zwischen Papier und destillirt nochmals. Die gut ausgeprefsten Krystalle schmelzen bei 24 bis 25°; ein in die geschmolzene, unter ihren Schmelzpunkt abgekühlte Masse getauchtes Thermometer steigt während

(1) Jahresber. f. 1870, 560.

des Erstarrens auf 25°. Bei langsamem Abkühlen, besonders von nicht völlig reinem Kohlenwasserstoff bilden sich bisweilen sehr schön ausgebildete Tafeln, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen. Es besitzt einen angenehmen, orangeähnlichen Geruch und siedet constant bei 261 bis 262°. Unter dem auf 0° reducirten Druck von 761·5 mm liegt der Siedepunkt bei 263°; bei dieser Siedepunktsbestimmung befand sich die ganze Quecksilbersäule im Dampf (1). In Alkohol, Aether und Chloroform ist es leicht löslich; beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt es als allmälig erstarrendes, durch Berühren mit einem Krystall aber sofort festwerdendes Oel zurück. Brom wirkt substituirend ein, concentrirte Salpetersäure erzeugt Nitroverbindungen. Bei längerem Kochen mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure, wovon es nur schwierig angegriffen wird, entsteht neben etwas Benzoësäure als Hauptproduct Benzophenon, woraus sich für das Benzylbenzol die Constitutionsformel $C_6H_5$-$CH_2$-$C_6H_5$ ergiebt. Bezüglich der Eigenschaften des Benzophenones vgl. „Acetone“.

Neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Das *Benzyltoluol* $C_{14}H_{14}$ = $C_6H_5$-$CH_2$-$C_6H_4$-$CH_3$ erhielt Zincke durch Einwirkung von 100 g Benzylchlorid auf 72 g Toluol und 20 bis 30 g Zinkstaub. Das unter 200 oder 210° Uebergehende wurde wieder bei der Darstellung des Benzyltoluols verwandt. Die Ausbeute aus 400 g Benzylchlorid und 227 g Toluol betrug etwa 200 g. Das Benzyltoluol ist eine farblose, angenehm riechende, in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigsäure leicht lösliche Flüssigkeit. Es erstarrt nicht beim Abkühlen auf —30°, sondern wird nur dickflüssiger. Spec. Gew. bei 17·5° =

(1) Zincke benutzt zur Bestimmung hochliegender Siedepunkte Thermometer, an denen die Scala bis 80 oder 90° fehlt, wodurch eine Verkürzung auf etwa 13 bis 16 cm erreicht wird. Die beiden festen Punkte dieser Thermometer sind die Siedepunkte des Wassers und des Naphtalins, welchen letzteren Geifsler bei 760 mm zu 217° bestimmte.

0·995. Der Siedepunkt lag bei 279 bis 280° unter dem auf 0° reducirten Druck von 761·5 mm, wobei die ganze Quecksilbersäule sich im Dampf befand. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure entsteht neben einer kleinen Menge von Methylbenzophenon $C_6H_5$-$CO$-$C_6H_4$-$CH_3$ hauptsächlich Benzoylbenzoësäure $C_6H_5$-$CO$-$C_6H_4$-$CO_2H$. Bei Anwendung von Salpetersäure als Oxydationsmittel erhält man neben Benzoylbenzoësäure und anderen nicht näher untersuchten Producten Benzylbenzoësäure $C_6H_5$-$CH_2$-$C_6H_4$-$CO_2H$. (Vgl. Säuren, aromatische.)

Chlor- und Bromverbindungen gegen Zink.

N. Zinin (1) beobachtete, dafs die Chlor- und Bromadditionsproducte von Kohlenwasserstoffen in alkoholischer oder ätherischer Lösung durch Zink lebhaft angegriffen und wieder in die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe übergeführt werden. So verhält sich Naphtalintetrabromür, Stilbendibromür, Tolandibromür und -dichlorür, sowie die entsprechenden Benzolverbindungen (2). Chlor- und Bromsubstitutionsproducte werden unter diesen Bedingungen von Zink nicht angegriffen. Die Einwirkung des Zinks auf Chloranhydride organischer Säuren in ätherischer Lösung scheint nicht so einfach zu sein.

Phenole gegen mehrbasische Säuren; Phenolfarbstoffe.

Ad. Baeyer (3) hat in mehreren Abhandlungen über das Verhalten der *Phenole gegen mehrbasische Säuren* Mittheilung gemacht. Die Phenole verbinden sich mit einer Reihe mehrbasischer Säuren (resp. deren Anhydriden) und mit Bittermandelöl (4) unter Wasseraustritt, wenn

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **16**, 173; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 284; Chem. Centr. 1871, 452; Chem. Soc. J. [2] **9**, 1041. — (2) Vgl. diesen Bericht: „Tetrachlorbenzyl". — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 457, 555 u. 658; Dingl. pol. J. **201**, 149 u. 358; Zeitschr. Chem. 1871, 545; Chem. Centr. 1871, 421 u. 675; Sill. Am. J. [3] **2**, 203; Bull. soc. chim. [2] **16**, 184 u. 377; Chem. Soc. J. [2] **9**, 833, 699 u. 910. — (4) Nach einer im nächsten Jahresbericht zu besprechenden Untersuchung von Baeyer reagiren alle Aldehyde auf die Phenole unter Wasserabspaltung.

Phenole gegen mehrbasische Säuren; Phenolfarbstoffe.

das Gemisch entweder für sich oder unter Zusatz von Glycerin oder von Schwefelsäure erhitzt wird. Die entstehenden Verbindungen, die *Phenolfarbstoffe*, sind keine Aetherarten; einige sind indifferente Substanzen, andere sind in Kali löslich und zwar mit intensiver Farbe, die durch Reduction verschwindet. Die farbigen Verbindungen bezeichnet Baeyer mit der Endung *-eïn*, die reducirten mit *-in*. — *Phenol*: Während Phtalsäureanhydrid für sich erst in höherer Temperatur auf Phenol einwirkt, erhält man bei mehrstündigem Erwärmen von 10 Thl. Phenol, 5 Thl. Phtalsäureanhydrid und 4 Thl. Schwefelsäure auf 120 bis 130° eine rothe Masse, die nach dem Auskochen mit Wasser ein Harz liefert, das sich beim Auskochen mit Benzol in ein gelblich-weifses Pulver verwandelt. Durch Lösen in Kali und Fällen mit Salzsäure erhält man das *Phtaleïn des Phenols* als flockigen harzartigen Niederschlag von beinahe weifser Farbe, der körnig zusammensinkt und nach dem Trockenen bei 100° der Formel $C_{20}H_{14}O_4$ entspricht:



$$C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_6O = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O.$$

Das Phtaleïn löst sich in Kalilauge mit prachtvoller Fuchsinfarbe. Es ist isomer mit dem Phtalsäurephenoläther und scheint sich neben diesem beim Erhitzen von Phenol mit Phtalsäurechlorid zu bilden; wenigstens erhält man dann auf Zusatz von Kali eine Flüssigkeit von der Farbe des Phtaleïns, während ein Oel ungelöst bleibt, das höchst wahrscheinlich Phtalsäurephenoläther ist. Beim Erhitzen der Lösung von Phtaleïn in Kalilauge mit Zinkstaub entfärbt sich die Flüssigkeit fast sofort und Salzsäure fällt daraus das *Phtalin des Phenols* $C_{20}H_{16}O_4$ in weifsen Körnern, deren farblose Lösung in Kalilauge sich an der Luft langsam färbt, wahrscheinlich unter Rückbildung von Phtaleïn. Letzteres bildet sich auch daraus beim Erhitzen an der Luft. Aehnlich wie die Phtalsäure wirken Mellithsäure und Pyromellithsäure auf Phenol. Für das *Aurin* giebt Baeyer die Formel $C_{25}H_{20}O_8$, für das Aurin mit

Phenole gegen mehrbasische Säuren; Phenolfarbstoffe.

Krystallwasser die Formel $C_{25}H_{24}O_{10}$, für das *Leukoaurin* die Formel $C_{25}H_{20}O_4$ und für die Bildung des letzteren die Gleichung :



$$CO_2 + 4 C_6H_6O = C_{25}H_{20}O_4 + 2 H_2O.$$

*α-Naphtol* : Das Verhalten des α-Naphtols gegen Säuren hat J. Grabowski (1) auf Veranlassung von Baeyer untersucht. Beim Kochen des Naphtols mit Phtalsäureanhydrid färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und beim Ausziehen der erkalteten Masse mit Alkohol hinterbleibt das *Anhydrid des Phtaleïns des Naphtols* $C_{28}H_{16}O_3$ als weiſse Substanz, die aus heiſsem Benzol in prachtvoll glasglänzenden, schwach gelblich gefärbten Krystallen auskrystallisirt. Ist in Kalilauge unlöslich und verwandelt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in einen grünen Körper. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure entsteht ein rother Körper, der die Zusammensetzung $C_{28}H_{18}O_8$ zu haben scheint. Bei zweistündigem Erhitzen eines Gemisches von Naphtol, Oxalsäure und Schwefelsäure auf 110 bis 115° entsteht eine dunkle, theilweise in Alkohol lösliche Masse. Der in Alkohol unlösliche Theil löst sich in heiſsem Benzol und beim Erkalten krystallisiren farblose Warzen, die ein Gemenge verschiedener Verbindungen sind. Durch (15maliges) Umkrystallisiren derselben aus Benzol erhält man das *Anhydrid des Carboneïns des Naphtols* $C_{21}H_{12}O_2$ in schönen farblosen glänzenden Krystallen, die sich in concentrirter Kalilauge in der Kälte gar nicht, aber in der Wärme ein wenig lösen, indem die Flüssigkeit sich schwach grün färbt. Es entsteht nach der Gleichung :



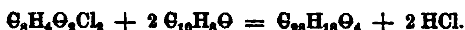
$$CO_2 + 2 C_{10}H_8O = C_{21}H_{12}O_2 + 2 H_2O.$$

Beim Erhitzen von Phtalsäurechlorid mit Naphtol auf dem Wasserbade entsteht unter Salzsäureentwickelung eine

(1) In der dritten Abhandlung von Baeyer; weitere Mittheilung : Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 725; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 694.

grüne, zum Theil in verdünnter kalter Kalilauge lösliche Masse. Durch wiederholte fractionirte Fällung der Lösung in Kali mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Benzol erhält man kleine braune Krystalle, die sich mit schön blauer Farbe in Kali lösen und bei 100 bis 110° getrocknet die Zusammensetzung $C_{28}H_{18}O_4 + \frac{1}{2} H_2O$ haben. Diese Verbindung bildet sich nach der Gleichung :

Phenole gegen mehr basische Säuren; Phenolfarbstoffe.



$$C_8H_4O_2Cl_2 + 2\,C_{10}H_8O = C_{28}H_{18}O_4 + 2\,HCl.$$

Naphtol und Pyromellithsäureanhydrid geben beim Schmelzen eine schwarze harzartige, in Alkohol leicht lösliche Masse. Durch Auflösen in Kali und fractionirtes Fällen mit Salzsäure läfst sich daraus das *saure Pyromellithein des Naphtols* $C_{30}H_{18}O_8$ gewinnen. Es bildet ein braunes Pulver, das sehr leicht mit grüner Farbe in Kali löslich ist. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung :



$$C_{10}H_2O_6 + 2\,C_{10}H_8O = C_{30}H_{18}O_8.$$

Dabei wird das zuerst sich abspaltende Wasser wieder unter Bildung von zwei Carboxylgruppen gebunden. Beim Erhitzen mit Resorcin und Schwefelsäure entsteht ein neuer Farbstoff, der einer Gruppe angehört, die Grabowsky als „secundäre Phenolfarbstoffe" bezeichnet. — *Resorcin* : Phtalsäureanhydrid und Resorcin geben nach Baeyer beim Erhitzen auf 195° das *Phtaleïn des Resorcins (Fluoresceïn)*. Aus der Lösung der Schmelze in Alkohol wird es durch Wasser in Flocken gefällt. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen dunkelbraunen, zu Krusten vereinigten Krystallen von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_5$. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung :



$$C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_6O_2 = C_{20}H_{12}O_5 + 2\,H_2O.$$

Aus der Lösung in Kali fällen es Säuren als ziegelrothes Pulver, das der Formel $C_{20}H_{14}O_6$ entspricht. Die rothe Lösung in Ammoniak zeigt in hohem Mafse grüne Fluorescenz. In alkalischer Lösung wird es durch Zinkstaub in das farblose *Phtalin des Resorcins (Fluorescin)* übergeführt, das durch Chromsäure wieder in das Phtaleïn

Phenole gegen mehrbasische Säuren; Phenolfarbstoffe.

verwandelt wird. Das Phtaleïn färbt Seide und Wolle ohne Mordant schön gelb. Nach starkem Erhitzen mit Schwefelsäure entsteht auf Wasserzusatz ein rother Körper, der sich in Alkalien mit blauer, durch Zinkstaub roth werdender Farbe löst. Mit diesem Reductionsproduct kann, wie mit Indigküpe, blau gefärbt werden, aber die Farbe ist weder schön, noch ächt. Mit Bernsteinsäureanhydrid erhitzt liefert Resorcin das dem Fluoresceïn gleichende *Succineïn des Resorcins.* Beim Erhitzen von Resorcin, Oxalsäure und Schwefelsäure entsteht eine gelbe Masse, die sehr wahrscheinlich *Euxanthon* (1), das danach das *Carboneïn des Resorcins* $C_{13}H_8O_4$ wäre, enthält. Mellithsäure, Pyromellithsäure und Phtalsäurealdehyd geben dem Phtaleïn ähnliche Substanzen. — *Hydrochinon* giebt beim Erhitzen mit Phtalsäure und Schwefelsäure ein rothes, in Kali mit violetter Farbe lösliches Phtaleïn, das mit Eisenoxyd und Thonerde gebeiztes Zeug ungefähr wie Rothholz färbt. — Erhitzt man *Brenzcatechin* mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure und versetzt darauf mit Wasser, so entsteht eine grünliche Flüssigkeit, die mit Kali eine schnell verschwindende blaue Farbe zeigt. — *Pyrogallol* : Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 2 Thl. Pyrogallol auf 190 bis 200° erhält man eine Masse, die sich in heifsem Wasser zu einer dunkelrothen Flüssigkeit auflöst, aus der sich beim Erkalten kleine Krystalle des *Phtaleïns des Pyrogallols (Galleïn)* ausscheiden. Mit Alkohol giebt es eine krystallisirte Verbindung. Löst man es ohne Anwendung von Alkohol in einer concentrirten Pyrogallollösung und fällt durch Wasser, so zeigt es die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_8$; nach dem Trocknen bei 180° entspricht es der Formel $C_{20}H_{12}O_7$. Es entsteht nach der Gleichung :



$$C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_6O_3 = C_{20}H_{12}O_7 + 2\,H_2O.$$

(1) Jahresber. f. 1869, 598.

Der aus heifsem verdünntem Alkohol umkrystallisirte Körper ist in auffallendem Licht braunroth, in durchfallendem blau, löst sich mit rother Farbe schwer in heifsem Wasser und ist in kaltem fast unlöslich. In Aether ist er schwer löslich, ohne denselben zu färben. Alkohol löst ihn mit dunkelrother, Kalilauge mit prachtvoll blauer, nach einiger Zeit mifsfarbig werdender und Ammoniak mit violetter Farbe. Färbt mit Thonerde und Eisenoxyd gebeiztes Zeug ähnlich wie Rothholz. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert das Galleïn Oxalsäure und Phtalsäure. Durch Kochen von Galleïn mit Zink, Schwefelsäure und viel Wasser entsteht eine hellrothgelbe Lösung, aus der sich nach dem Abfiltriren von etwas Harz beim Erkalten krystallinisch erstarrende Oeltropfen abscheiden. Beim Stehen bilden sich grofse braunrothe Krystalle von (mit Galleïn verunreinigtem) *Gallin* $C_{20}H_{18}O_7$, die sich leicht in trockenem Aether lösen. Aus dieser Lösung aber scheiden sich nach wenigen Minuten grofse glänzende farblose Krystalle ab, die nur noch schwierig in Aether löslich sind, an der Luft porcellanartig werden und zu einem röthlichen Pulver zerfallen. Man krystallisirt das Gallin am besten aus einer wässerigen Lösung von Pyrogallol um. Es löst sich darin in der Wärme mit grofser Leichtigkeit und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden, fast farblosen Rhomboëdern und Prismen. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich und scheidet sich daraus beim schnellen Abkühlen in krystallinisch erstarrenden Oeltropfen, beim langsamen in grofsen Krystallen ab, die in Alkohol sehr leicht löslich sind. Es färbt sich sowohl in wässeriger Lösung als in fester Form sehr leicht roth. Gebeiztes Zeug färbt es wie Galleïn. — Durch Erhitzen von Galleïn mit 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 200° (bis eine mit Wasser erwärmte Probe dunkle Flocken bildet, ohne die Flüssigkeit zu färben), Eingiefsen der Masse in viel Wasser und Auswaschen des Niederschlages mit heifsem Wasser erhält man reines

Phenole gegen mehrbasische Säuren; Phenolfarbstoffe.

Phenole gegen mehrbasische Säuren; Phenolfarbstoffe.

*Cörulein* $C_{20}H_{10}O_7$, das beim Erwärmen im Wasserbade zu einer spröden, bläulich-schwarzen Masse eintrocknet, die beim Drücken etwas Metallglanz annimmt. Verkohlt beim Erhitzen unter Bildung eines äufserst geringen farblosen Sublimats. Mit Zinkstaub erhitzt liefert es in geringer Menge einen festen gelben Kohlenwasserstoff. Aus der heifsen olivenbraunen Lösung in Schwefelsäure krystallisirt es in harten Warzen. In Wasser, Alkohol und Aether löst es sich äufserst wenig, in Essigsäure leichter mit schmutzig-grüner Farbe. In heifsem Anilin ist es leicht mit prachtvoll indigblauer Farbe löslich, die bei Zusatz von etwas Alkohol oder Essigsäure bestehen bleibt. Bei gröfserer Verdünnung scheiden sich blaue Flocken ab. Eine solche mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung färbt Wolle indigblau. Alkalien lösen das Cörulein mit schön grüner Farbe, die sich an der Luft nicht verändert; mit Erden giebt es grüne Lacke. Mit Thonerde gebeiztes Zeug wird dadurch grün, mit Eisenoxyd gebeiztes braun gefärbt; diese Farben sind so beständig wie Krappfarben. Durch Reductionsmittel (namentlich Ammoniak und Zinkstaub) geht das Cörulein in *Cörulin* über, das auch durch gelindes Erwärmen von Gallin mit Schwefelsäure zu entstehen scheint. Es löst sich leicht mit gelber Farbe in Aether und zeigt in dieser Lösung schön grüne Fluorescenz. — Eine grofse Anzahl organischer Säuren (auch Bittermandelöl, Aceton u. s. w.) wirken in ähnlicher Weise wie die Phtalsäure auf Pyrogallol ein. — *Phloroglucin* aus Morin dargestellt giebt bei Zusatz von Schwefelsäure mit Phtalsäureanhydrid einen gelben, *Morin* einen rothen Körper.

Benzol, Reinigung.

A. W. Hofmann (1) beobachtete, dafs erstarrtes *Benzol*, von welchem man in der Kälte alles Flüssige hatte

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 162; Dingl. pol. J. **199**, 499; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 318; Chem. Centr. 1871, 198; Chem. Soc. J. [2] **9**, 219.

abtropfen lassen, eine nicht unerhebliche Menge von Mutterlauge einschliefst. Um diese Mutterlauge zu entfernen, bedient sich Hofmann eines durch Zeichnung verdeutlichten Apparates (Beart'sche Kaffeemaschine), den schon Mansfield(1) zu gleichem Zwecke benutzte. Dieser besteht aus einem 8 bis 10 cm weiten und 40 bis 50 cm hohen, unten geschlossenen Messingcylinder, in dem sich ein dicht schliefsender, vielfach durchbohrter Kolben mittelst eines Eisenstabes auf und nieder bewegen läfst. Läfst man bei herabgedrücktem Kolben das zu reinigende Benzol in dem Cylinder gefrieren, indem man durch Rühren die Bildung gröfserer Krystalle verhindert, und zieht dann den Kolben in die Höhe, so wird die Mutterlauge in den unter demselben entstehenden luftleeren Raum hineingeprefst und das Benzol im Zustande der Reinheit erhalten.

Bei zweistündigem Erhitzen von Benzol (1 g) mit Schwefel (0·82 g) in evacuirten zugeschmolzenen Röhren (von ca. 150 cbcm Inhalt) auf 400 bis 500° erhielt Fr. Schulze (2) neben viel Schwefelwasserstoff wenig einer kohligen Substanz, indem verhältnifsmäfsig wenig Schwefel unangegriffen blieb. Beim Verdunsten des weingeistigen Auszuges des Röhreninhalts bildeten sich nicht näher untersuchte gelbe Krystallkrusten und lange Nadeln. Benzol gegen Schwefel.

Zachar. Heys (3) theilte eine Untersuchung über *Benzolhexachlorid* mit. Das nach Lesimple (4) durch Einleiten von Chlor in siedendes Benzol dargestellte Benzolhexachlorid krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weniger gut ausgebildeten Krystallen, dagegen aus Benzol in grofsen, farblosen, prachtvoll glänzenden und vollständig durchsichtigen monoklinen Krystallen. Es schmilzt bei 157°. Das aus dem Benzolhexachlorid durch Kochen mit Benzolhexachlorid.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 711. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 33; im Ausz. Chem. Centr. 1873, 83; Bull. soc. chim. [2] **15**, 103; Chem. Soc. J. [2] **9**, 219. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 273; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 626; Bull. soc. chim. [2] **16**, 309; Chem. Soc. J. [2] **9**, 1028. — (4) Jahresber. f. 1866, 553.

Benzolhexachlorid. alkoholischem Kali dargestellte reine *Trichlorbenzol* siedete constant bei 207° und erstarrte beim Erkalten unter 0° krystallinisch. Die Angabe von Vohl (1), dafs das Benzolhexachlorid durch Kochen mit rauchender Salpetersäure in eine in Nadeln oder grofsen Tafeln krystallisirende Substanz übergehe, ist unrichtig. Auch ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure wirkte beim Kochen darauf nicht ein. Beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Kalium auf 150° zersetzt sich das Benzolhexachlorid, indem sich Chlorkalium ausscheidet. Die alkoholische Lösung liefert beim Verdunsten neben wenig einer flüssigen Verbindung, die wahrscheinlich Trichlorbenzol ist, farblose, in Wasser unlösliche, in heifsem Alkohol leicht, in kaltem weniger lösliche Krystalle, die bei 250° weder schmelzen, noch sich verändern.

Flüssiges Dibrombenzol. V. Meyer und O. Stüber (2) haben durch Eintragen von Dibromanilin in mit salpetriger Säure nahezu gesättigten Alkohol *flüssiges Dibrombenzol* $\Theta_6H_4Br_2$ (3) erhalten. Die Reaction beginnt schon in der Kälte und wird durch Erwärmen vollendet. Das aus dem Reactionsproduct mit Wasser gefällte, durch Destillation mit Wasserdämpfen von gleichzeitig gebildetem Harz getrennte, getrocknete und rectificirte Dibrombenzol ist eine farblose, wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 215° (uncorrigirt) siedet und bei —28° noch vollkommen dünnflüssig ist. Bei Behandlung eines Gemenges von Dibrombenzol, Jodmethyl und trockenem Aether mit Natrium entstand keine Spur eines Benzolkohlenwasserstoffs, sondern nur hochsiedende Producte. Beim Eintragen dieses Dibrombenzols in äufserst stark rauchende Salpetersäure zeigte sich keine bemerkbare Reaction, aber beim Erwärmen

(1) Jahresber. f. 1866, 558. — (2) In der in diesem Bericht unter „Amine, aromatische" mitgetheilten Abhandlung. — (3) Jahresber. f. 1867, 609.

löste es sich und beim Erkalten schieden sich lange concentrisch gruppirte Nadeln ab, die sich auf Zusatz von Wasser vermehrten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurden. Die Verbindung bildet dann feine verfilzte glänzende lichtgelbe Nadeln, die constant bei 60 bis 61° schmelzen. Es zeigt daher dieses flüssige Dibrombenzol manche Verschiedenheiten mit dem von Riese (1) erhaltenen flüssigen Dibrombenzol.

O. Stüber (2) erhielt beim Eintragen von Tribromanilin (durch Behandlung von salzs. Anilin mit Brom dargestellt) in mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol ein neues *Tribrombenzol* $G_6H_3Br_3$ (3). Die Reaction beginnt schon in der Kälte und wird durch Erwärmen vollendet. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich reichlich lange braune Nadeln von rohem Tribrombenzol aus, von dem durch Eindampfen der Mutterlauge oder Fällen derselben mit Wasser noch mehr erhalten wird. Da es nicht gelingt durch Umkrystallisiren den Farbstoff zu entfernen, so wird das abgeprefste Product destillirt und das Destillat aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so feine weifse Nadeln, die sich wenig in kaltem, schwierig selbst in siedendem Alkohol lösen. Schmelzp. 118·5°. Es sublimirt schon im Wasserbade langsam in weifsen, der sublimirten Benzoësäure ähnlichen breiten Nadeln. Stüber ist der Ansicht, dafs ihm die Stellung 1, 2, 3 zukomme. Tribrombenzol.

Nach V. v. Richter (4) wirkt Kohlensäure bei Gegenwart von Natrium auf in Xylol gelöstes *Parabromnitrobenzol* bei 140° nicht ein. Das Bromnitrobenzol war aus Dinitrobenzol vermittelst Paranitranilin erhalten (5). Parabromnitrobenzol.

(1) Jahresber. f. 1869, 387. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 961. — (3) Jahresber. f. 1864, 523; f. 1866, 558. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 21; im Ausz. Sill. Am. J. [3] **2**, 208; Bull. soc. chim. [2] **15**, 108; Chem. Centr. 1871, 88. — (5) Jahresber. f. 1866, 457.

Nitrobenzol gegen Kali.

Kaliumhydrat wirkt nach Merz und B. Coray (1) beim Erhitzen heftig auf *Nitrobenzol* unter Entwickelung brennbarer Dämpfe ein. Weniger heftig ist die Reaction bei Anwendung von mit Anilin verdünntem Nitrobenzol. Eine solche Mischung entwickelte bei anhaltendem Kochen merklich Ammoniak und beim Eingiefsen des Reactionsproductes in überschüssige verdünnte Salzsäure entstand ein schmieriger Niederschlag, aus dem, nach Entfernung eines sauren Harzes mittelst Natronlauge, durch Umkrystallisiren aus Aether-Weingeist oder besser Destilliren des Niederschlages mit Wasser und Umkrystallisiren des sofort erstarrenden rothen Destillats aus Aether-Weingeist Azobenzol erhalten wurde. Die Mutterlaugen des (direct in Aetherweingeist gelösten) Azobenzols scheinen Azoxybenzol zu enthalten, wenigstens gaben sie ähnlich aussehende gelbliche Nadeln. Beim Destilliren von reinem Nitrobenzol mit Kaliumhydrat wurde neben Azobenzol auch Anilin erhalten; dabei entwich Ammoniak und verblieb viel Kohle. Anilin, Azobenzol und Ammoniak sind nicht die ersten, sondern die letzten Producte der Einwirkung von Kaliumhydrat auf Nitrobenzol. Unmittelbar nach der ersten heftigen Reaction löst sich fast Alles in Wasser auf; Salzsäure fällt aus dieser Lösung dunkle Flocken eines nicht näher untersuchten sauren Harzes aus. — Aehnlich heftig werden andere Nitrokörper, wie *Nitrotoluol, Nitronaphtalin* u. s. w. durch Kaliumhydrat angegriffen. Nitrotoluol lieferte unter starker Verkohlung und Ammoniakentwickelung Toluidin, Anilin; Azobenzol war dagegen nicht nachzuweisen. Auch hier entstehen zunächst saure Harze. *Dinitrobenzol* und *Dinitronaphtalin* verglimmen förmlich unter fast vollständiger Verkohlung beim Erhitzen mit Kaliumhydrat. Weniger heftig als dieses wirkt Natriumhydrat.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 981.

E. Wroblevsky (1) hat aus den von Ihm (2) aus Meta- und aus Paratoluidin dargestellten Dibromtoluidinen durch Eintragen derselben in mit salpetriger Säure kalt gesättigten Alkohol zwei *isomere Dibromtoluole* erhalten. Die Reaction geht schon in der Kälte vor sich und man erhält neben Aldehyd fast die theoretische Menge derselben. Das aus Metatoluidin erhaltene Dibromtoluol krystallisirt in langen Nadeln, ist fast unlöslich in Wasser und nicht besonders leicht in Weingeist. Siedep. 239°, Schmelzp. 42·5°. Durch Nitriren desselben entsteht *Dibromnitrotoluol* $C_7H_5Br_2(NO_2)$, das aus Alkohol, in dem es nicht besonders löslich ist, in schönen Nadeln krystallisirt, die bei 59° schmelzen. Aus Paratoluidin dargestelltes Dibromtoluol krystallisirt aus Weingeist leicht in langen Nadeln. Schmelzp. 60°, Siedep. 241°. Es giebt beim Nitriren *Dibromnitrotoluol* $C_7H_5Br_2(NO_2)$, das in Weingeist leicht löslich ist und in prismatischen Krystallen anschiefst. Schmelzp. 124°. Diese beiden Dibromtoluole sind isomer mit dem von Fittig (3) und mit den beiden von Wroblevsky (4) früher erhaltenen. Wroblevsky hält es für wahrscheinlich, dafs dem aus Paratoluidin die Stellung (1, 2, 6), dem aus Metatoluidin die Stellung (1, 2, 5) zukommt. Bromderivate des Toluols.

E. Wroblevsky (5) erhielt *Orthometadibromtoluol* $C_7H_6Br_oBr_m$ durch Zerlegen des Perbromids $C_7H_6Br.N_2Br_3$ aus o Brom-m Toluidin mit absolutem Alkohol. Es ist identisch mit dem durch Bromiren des Orthobromtoluols entstehendem Dibromtoluol (6). Das Dibrom-orthotoluidin $C_7H_5Br_{2m}.(NH_2)_o$ liefert nach Wroblevsky (7) bei Eliminirung der Amidogruppe das *Dibromtoluol* $C_7H_6Br_{2m}$.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 209; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 428; Bull. soc. chim. [2] **16**, 182; Chem. Soc. J. [2] **9**, 686. — (2) Jahresber. f. 1869, 684; vgl. diesen Bericht unter Amine. — (3) Jahresber. f. 1867, 664. — (4) Jahresber. f. 1870, 528. — (5) Zeitschr. Chem. 1871, 186. — (6) Jahresber. f. 1870, 528. — (7) Zeitschr. Chem. 1871, 271.

Bromderivate des Toluols. Es ist eine Flüssigkeit, die noch nicht bei —20° krystallisirt. Spec. Gew. bei 22° = 1·812. Siedepunkt 246°. Der Geruch erinnert an Bromtoluol. Beim Nitriren geht es in *Nitrodibromtoluol* $C_7H_5(NO_2)Br_{2m}$ über, das aus Benzin in Prismen auskrystallisirt, die bei 79° schmelzen. — Es sind demnach alle sechs isomere Dibromtoluole bekannt :

| | $C_7H_6Br_2$ | Schmelzp. | Siedep. | Spec. Gew. | $C_7H_6Br_2(NO_2)$ Schmelzp. | $C_7H_6Br_2(NH_2)$ Schmelzp. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Aus Toluol : | p-m 1, 3, 4 | 107 bis 108° | 245° | — | — | — |
| Aus Dibrom-paratoluidin : | o-o 1, 2, 6 (?) | 60° | 241° | — | 124° | 73° ? |
| Aus Dibrom-metatoluidin : | o-m 1, 2, 5 (?) | 42·5° | 239° | — | 59° | 50° ? |
| Aus Orthobromtoluol und Orthobrom-metatoluidin : | m-o 1, 2, 3 (?) | Flüssigkeit | 238 bis 239° | 1·812 (19°) | 86 bis 87° | 83° |
| Aus Dibrom-orthotoluidin : | m-m 1, 3, 5 | Flüssigkeit | 246° | 1·812 (22°) | 79° | 92·5° ? |
| Aus Orthobrompara-toluidin : | p-o 1, 2, 4. | Flüssigkeit | 237° | 1·8127(19°) | 86 bis 87° | 95°. |

*Orthobrom-metajodtoluol* $C_7H_6Br_oJ_m$ erhält man nach Wroblevsky (1) durch Zerlegung des Diazoderivates von Orthobrom-metatoluidin mit Jodwasserstoffsäure. Es

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 211.

ist flüssig, erstarrt nicht bei —20°, siedet bei 260° und riecht dem Bromtoluol ähnlich. Spec. Gew. bei 18° = 2·139. Durch Nitriren entsteht daraus *Nitro-orthobrom-metajodtoluol* $G_7H_5(NO_2)Br_oJ_m$, das sich leicht in Weingeist löst und daraus in Prismen auskrystallisirt. Schmelzp. 86°. — Durch Eintragen von Tribromorthotoluidin $G_7H_4BrBr_{2m}(NH_2)_o$ in mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol stellte Wroblevsky (1) *Tribromtoluol* $G_7H_5BrBr_{2m}$ dar. Es krystallisirt aus Benzin in langen seideglänzenden Nadeln, die in Alkohol schwer löslich sind, bei 70° schmelzen und bei 290° ohne Zersetzung sieden. Beim Nitriren desselben entsteht *Nitrotribromtoluol* $G_7H_4(NO_2)Br_3$, das in Alkohol schwer löslich ist und aus Benzin in bei 215° schmelzenden Blättchen krystallisirt (2).

Th. Zincke (3) hat die Versuche von Fittig (4) über die *Einwirkung von Natrium auf Bromtoluol* wiederholt. Es wurde eine ätherische Lösung von festem Bromtoluol unter starker Abkühlung mit der nöthigen Menge Natrium behandelt, das Reactionsproduct mit Aether ausgezogen, dieser und das entstandene Toluol abdestillirt, der syrupdicke Rückstand in wenig Aether gelöst und mit viel Alkohol versetzt, worauf sich beim Verdunsten des Aethers eine grofse Menge eines festen gelben, in Aether, Chloroform und Benzol leicht löslichen, in Alkohol schwer löslichen Körpers abschied, der nicht näher untersucht wurde. Das Filtrat wurde vom Alkohol befreit und der Rückstand destillirt. Es ging ein farbloses Oel über, das gröfstentheils krystallinisch erstarrte. Durch Abgiefsen des flüssigen Theiles und wiederholtes Umkrystallisiren des festen aus Alkohol und aus Aether erhielt Zincke ein *Ditolyl* $G_{14}H_{14}$ (5). Bromtoluole gegen Natrium.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 271. — (2) Bezüglich der erwähnten substituirten Toluidine vgl. diesen Bericht : Amine, aromatische. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 396; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 509; Chem. Centr. 1871, 404; Bull. soc. chim. [2] 15, 265; Chem. Soc. J. [2] 9, 510. — (4) Jahresber. f. 1866, 586. — (5) Fittig gab

Bromtoluole gegen Natrium.

Beim langsamen Verdunsten einer ätherischen Lösung krystallisirt es in glasglänzenden Prismen, beim Erkalten einer heifs gesättigten alkoholischen Lösung in weifsen, aneinandergereihten Blättchen. Die Krystalle gehören nach Messungen von vom Rath dem monoklinen System an. Es ist das Verhältnifs von a (Klinodiag.) : b (Orthod.) : c = 1·1671 : 1 : 0·71417, Neigung von a zu c = 93°36²/₃′. Comb.: ∞P.∞P2.(∞P2).∞P∞.(∞P∞).(P∞).—P∞. P∞.—P. Durchkreuzungszwillinge nach dem Gesetze: Zwillingsebene die Fläche P∞. Es ist der Winkel von ∞′P : ∞P′ = 98°42′; (P∞) : ∞′P = 118°18′ (P∞): ∞P′ = 114°. Die Hauptaxen der zum Zwilling verbundenen Individuen bilden den Winkel 122°22′, resp. 57°38′. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 121°. Beim Versetzen einer ätherischen Lösung mit Brom entsteht keine Ausscheidung, sondern nur eine braunrothe Färbung der Flüssigkeit. Das neben diesem Paraditolyl erhaltene aromatisch riechende Oel siedete nach wiederholtem Fractioniren bei 283 bis 288° und hatte nahezu die Zusammensetzung eines Ditolyls. Bei Anwendung von rohem Bromtoluol und von Chlortoluol zur Darstellung von Ditolyl wurde nur sehr wenig der festen Modification, dagegen mehr farbloses aromatisches Oel erhalten. Das aus Chlortoluol dargestellte kochte bei 273 bis 278°, entsprach der Formel $C_{14}H_{14}$ und ist vielleicht identisch mit dem von Fittig aus rohem Bromtoluol erhaltenen Ditolyl. — Gleichzeitig mit Zincke untersuchte W. Louguinine (1) die Einwirkung von Natrium auf

früher (Jahresber. f. 1866, 587) an, dafs sich unter den Producten der Einwirkung von Natrium auf Bromtoluol Stilben $C_{14}H_{12}$ finde. Durch diese Beobachtungen von Zincke veranlafst hat nun Fittig (Zeitschr. Chem. 1871, 298) den früher als Stilben beschriebenen Körper von Neuem untersucht und gefunden, dafs er kein Stilben ist, sondern dafs er mit dem von Zincke beschriebenen Ditolyl identisch ist. — (1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 514; Gazz. chim. ital. 1871, 398;

festes Monobromtoluol. Louguinine bestätigt im Wesentlichen die von Zincke erhaltenen Resultate. Er empfiehlt, bei der Einwirkung des Natriums statt des Aethers zwischen 60 und 100° siedendes Steinöl zu verwenden, da hierbei die Reaction ruhiger verläuft. Er erhielt aufser Krystallen, die bei 117 bis 119° schmolzen, bis 96° flüssig blieben und dann plötzlich wieder erstarrten, ein nach mehrmaligem Rectificiren zwischen 277 und 282 (uncorrigirt) siedendes flüssiges Ditolyl. In leichtem Steinöl gelöstes flüssiges Monobromtoluol (1) wird bei gewöhnlicher Temperatur von Natrium nicht angegriffen, erwärmt man aber eine Mischung gleicher Volume von Bromtoluol und Steinöl mit Natrium ungefähr 6 Tage lang auf 50°, so erhält man als Producte der Reaction Toluol, geringere Mengen von Krystallen und ein zwischen 272 und 277° destillirendes Oel. — Da Natrium auf flüssiges Monobromtoluol bei gewöhnlicher Temperatur (15°) nicht reagirt, wohl aber stark auf festes, so läfst sich flüssiges Bromtoluol von dem nach dem Ausfrieren darin noch vorhandenen festen Bromtoluol in der Weise trennen, dafs man die Lösung in dem dreifachen Volum Steinöl so lange bei gewöhnlicher Temperatur mit Natrium behandelt, als dieses noch verändert wird. Auf diese Weise gereinigtes flüssiges Monobromtoluol siedet bei 180·5 bis 181°.

Bromtoluole gegen Natrium.

P. Jannasch (2) hat durch Behandeln von krystallisirtem Bromtoluol (3) mit Jodmethyl und Natrium ein krystallisirtes *Dimethylbenzol* erhalten. Es siedet constant bei 136°, schmilzt bei 15° und scheidet sich aus einer kleinen Menge flüssiger Beimengung des Rohproductes in ungewöhnlich grofsen, monoklinen Prismen aus.

Dimethylbenzol (krystallisirtes).

im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 567; Chem. Centr. 1871, 469; Bull. soc. chim. [2] **16**, 131. — (1) Dieses war durch achtmaliges Ausfrieren von der festen Modification möglichst getrennt worden und siedete constant zwischen 180·5 und 181°. — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 117; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 275; Bull. soc. chim. [2] **15**, 275; Chem. Soc. J. [2] **9**, 509. — (3) Jahresber. f. 1869, 407.

Steinkohlentheerölproducte v. Siedep. 161 bis 169°.

Mit heifser concentrirter Natronlauge völlig von Phenol befreites und danach anhaltend über Natrium fractionirtes hoch siedendes rohes Theeröl liefert, nach P. Jannasch (1), schliefslich zwei ganz constant zwischen 161 und 165° und 165 und 169° übergehende Destillate, die bei Einwirkung von Brom in der Kälte mehr oder weniger compacte tafelförmige grofse, in Aether ziemlich leicht lösliche Krystalle in beträchtlicher Menge absetzen. Aus der ätherischen Lösung erhält man das Licht stark brechende, monokline, sehr regelmäfsig ausgebildete Krystalle, die bei 86 bis 87° schmelzen und in höherer Temperatur unter Bromwasserstoffentwickelung sich zersetzen. Ihre Zersetzung erfolgt schon beim Kochen mit Alkohol oder beim Liegen an der Luft. Der Analyse nach kommt ihnen die Formel $C_8H_6Br_2O$ zu. Bei Einwirkung von Salpetersäure entsteht Pikrinsäure; bei Behandlung mit Natriumamalgam bildet sich eine Monobromverbindung, die sich destilliren läfst (Siedep. 212 bis 216°) und gut krystallisirt. Sie schmilzt bei 38 bis 39°, schwärzt sich ebenfalls beim Aufbewahren und löst sich sehr leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Alkohol.

Tollylenchlorid.

E. Grimaux (2) erhielt durch Erhitzen von Tollylenchlorid $C_8H_8Cl_2$ (3) mit sehr concentrirter alkoholischer Kalilösung den *Monäthyläther des Tollylenglycols* $C_8H_8\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}$ als eine angenehm riechende, bei 250 bis 252° siedende Flüssigkeit, die sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und in Aether löst. Beim Erhitzen desselben mit Benzoylchlorid auf 150° entsteht ein hellgelbes, dickes, stark aromatisch riechendes Oel, das wahrscheinlich der Benzoësäureäther des Aethyltollylenalkohols ist. Alkoholische Kalilösung giebt damit benzoës. Kalium. Mit wässeriger Kali-

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 453. — (2) Compt. rend. **72**, 1383; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] **16**, 195; Zeitschr. Chem. 1871, 598. — (3) Jahresber. f. 1870, 585.

lösung liefert Tollylenchlorid eine gelbe, amorphe, in allen Lösungsmitteln unlösliche Substanz, die erst gegen 300° schmilzt und die sonstigen Eigenschaften derjenigen Körper besitzt, die sich beim Erhitzen von Tollylenchlorid mit Wasser auf 200° bilden. *Nitrotollylenchlorid* $C_8H_7(NO_2)Cl_2$ wird durch Lösen von Tollylenchlorid in dem fünf- bis sechsfachen Gewicht rauchender Salpetersäure, Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten. Es krystallisirt in glänzenden Blättern, die bei 45° schmelzen. Es bleibt leicht flüssig, riecht angenehm, löst sich leicht in Alkohol und in Aether und bleibt beim Verdunsten des letzteren in Oeltropfen zurück. Man erhält es in Krystallen durch Auflösen in Alkohol bei einer unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur und Abkühlen der Lösung durch eine Kältemischung. Die Mutterlauge liefert beim freiwilligen Verdunsten eine weitere Krystallisation.

Erhitzt man, nach A. Emmerling und C. Engler (1), secundären Aethylbenzolalkohol $C_6H_5$-$CH(OH)$-$CH_3$ (2) einige Zeit mit Chlorzink am Rückflußkühler, so giebt er Wasser ab und beim darauffolgenden Abdestilliren geht eine viel Benzol enthaltende Flüssigkeit über, aus der sich durch oftmaliges Fractioniren eine geringe Menge einer zwischen 144 und 150° siedenden Flüssigkeit isoliren läßt, deren Eigenschaften mit denen des *Styrols* $C_6H_5$-$CH$=$CH_2$ aus dem Storax übereinstimmen. Auch bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Chloräthylbenzol $C_6H_5$-$CHCl$-$CH_3$ (2) scheint Styrol zu entstehen und zwar in verhältnißmäßig größerer Menge, als nach der ersten Methode. Styrol, Synthese.

Beim Bromiren von Steinkohlentheerölpseudocumol behufs Darstellung von Monobrompseudocumol und Frac- Dibrompseudocumol.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 147; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 194; Zeitschr. Chem. 1871, 346; Chem. Soc. J. [2] 9, 258; Bull. soc. chim. [2] 15, 272. — (2) Dieser Bericht S. 462.

tioniren des Productes erhielten P. Jannasch und H. Süssenguth (1) ein festes *Dibrompseudocumol* $C_9H_{10}Br_2$. Nach dem Abpressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz es constant zwischen 63 und 64°. Siedepunkt 277 bis 278. Es ist in Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich, wenig in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, woraus es in langen dünnen Nadeln krystallisirt. Es ist isomer mit dem von Fittig und Storer (2) beschriebenen Dibrommesitylen.

Thymo-Cymol.

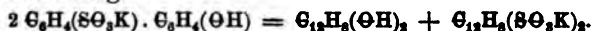
E. Carstanjen (3) hat aus dem Thymol den entsprechenden Kohlenwasserstoff, das *Thymo-Cymol* $C_{10}H_{14}$, dargestellt. Thymol wurde unter Zusatz von Phosphoroxychlorid mit der entsprechenden Menge Phosphorsuperchlorid erwärmt. Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids wurde mit Wasser behandelt, in Aether gelöst, diese Lösung mit Chlorcalcium entwässert und der Aether abdestillirt. Das so erhaltene Chlorid enthielt viel Phosphorsäure. Da dasselbe selbst im Vacuum nicht unzersetzt zu destilliren war, wurde das unreine Chlorid in schwach sauer gehaltener Lösung mit Natriumamalgam behandelt und das entstandene rohe Thymocymol über Natrium rectificirt. Es ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit von sehr angenehmem, thymianähnlichem Geruch; es erstarrt nicht in einer Kältemischung und siedet bei 173°. Beim Oxydiren mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert es Terephtalsäure; es haben demnach die Seitenketten (Methyl und Propyl oder Isopropyl) die Stellung 1, 4. — Bei Versuchen, Thymol mittels Zinkstaub oder durch concentrirte Jodwasserstoffsäure zu reduciren, wurden ungenügende Resultate erhalten.

Diphenyl.

Zur Darstellung von *Diphenyl* (4) bereiteten A. Engel-

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 454. — (2) Jahresber. f. 1867, 705. — (3) J. pr. Chem. [2] 3, 63; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 459; Ann. chim. phys. [4] 23, 378; Chem. Soc. J. [2] 9, 350. — (4) Jahresber. f. 1862, 416.

hardt und P. Latschinoff (1) zunächst Brombenzol, indem Sie zu 780 g Benzol und 25 g Jod 1256 g Brom auf einmal zusetzten und nur gegen Ende der sehr ruhig verlaufenden Reaction kurze Zeit im Wasserbade erhitzten. Das bei nachheriger Destillation des mit Aetznatron gewaschenen und mit Chlorcalcium getrockneten Productes unter 159° Uebergehende wird mit Aetzkali gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, durch Behandeln mit trockener Kohlensäure von den letzten Spuren von Bromwasserstoff und Wasser befreit und darauf mit 170 g feingeschnittenem Natrium zusammengebracht. Die Reaction wird, falls sie nicht von selbst eintritt, durch gelindes Erwärmen eingeleitet; während der Einwirkung mufs sorgfältig gekühlt werden. Beim darauffolgenden Destilliren hinterbleibt neben Bromnatrium ein schwarzer, in Alkohol und in Wasser unlöslicher, in Benzol theilweise löslicher Körper, der beim Erhitzen schmilzt und sich beim stärkeren Erhitzen verflüchtigt. Das Destillat enthält aufser Benzol und Diphenyl eine beim Erkalten erstarrende Flüssigkeit, die bei der Temperatur einer Berzelius'schen Lampe nicht überdestillirt und durch das Erhitzen nicht zersetzt wird. Man erhält 120 g aus Weingeist umkrystallisirtes Diphenyl. — Aus dem hieraus dargestellten diphenyldisulfos. Kalium (2) wurde durch Schmelzen mit der dreifachen Menge Aetzkali, Auflösen in Wasser und Versetzen mit Salzsäure ein voluminöser, aus feinsten Blättchen bestehender Niederschlag erhalten, welcher wahrscheinlich die Verbindung $C_6H_4(SO_3K) . C_6H_4(OH)$ war. Beim Erhitzen derselben für sich destillirte ein *Phenol* $C_{12}H_8(OH)_2$ über, wohl nach der Gleichung: Diphenyl.



$$2\,C_6H_4(SO_3K) . C_6H_4(OH) = C_{12}H_8(OH)_2 + C_{12}H_8(SO_3K)_2.$$

Dieses Phenol krystallisirt aus kochendem Weingeist.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 259; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 548; Bull. soc. chim. [2] **16**, 323. — (2) Vgl. diesen Bericht: Sulfosäuren, aromatische.

Durch Behandeln mit Chlorbenzyl entsteht der in Kali unlösliche *Aether* $C_{12}H_8(C_7H_5\Theta)_2$, der aus siedendem Xylol krystallisirt. — Beim Erhitzen eines innigen Gemenges gleicher Gewichtstheile von trockenem diphenyldisulfos. Kalium und Cyankalium entsteht ein fester weifser Körper [$C_{12}H_8(CN)_2$?], der sich nicht in Wasser löst, aus siedendem Weingeist in dünnen Nadeln krystallisirt und beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung unter Ammoniakentwickelung ein lösliches Kalisalz [$C_{12}H_8(C\Theta_2K)_2$?] liefert.

Tetranitrodiphenyl.

Durch Auflösen von Dinitrodiphenyl in kalter rauchender Salpetersäure oder Auflösen von Diphenyl in einem erheblichen Ueberschusse einer Mischung gleicher Volume rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Fällen mit Wasser erhielt S. M. Losanitsch (1) *Tetranitrodiphenyl* $C_{12}H_6(N\Theta_2)_4$ als weifsgelbe, völlig amorphe, in Wasser unlösliche Masse. Es ist in Alkohol etwas löslich, noch mehr in Aether, krystallisirte aber aus keinem Lösungsmittel und wurde immer nur als amorphe, zerreibliche, bei 140° schmelzende Masse erhalten. Schwefelammonium oder Zinn und Salzsäure geben damit Reductionsproducte, von denen jedoch keines isolirt werden konnte.

Tolanverbindungen.

H. Limpricht und H. Schwanert (2) theilten mit, dafs Sie die beiden von Zinin (3) aus Tolantetrachlorid $C_{14}H_{10}Cl_4$ dargestellten isomeren *Chlortolane* $C_{14}H_{10}Cl_2$ schon früher durch Erhitzen von 1 Mol. Toluylen, 2 Mol. Phosphorsuperchlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 170° erhalten haben. Sie bestätigen die Angaben von Zinin bezüglich des Schmelzpunktes, der Löslichkeit und des Verhaltens gegen Natriumamalgam. Sie haben weiter ge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 404; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 597; Chem. Centr. 1871, 404; Bull. soc. chim. [2] **15**, 263; Chem. Soc. J. [2] **9**, 509. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 379; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 508; Chem. Centr. 1871, 404; Bull. soc. chim. [2] **15**, 262. — (3) Dieser Bericht S. 460.

funden, dafs beide beim Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 180° Tolan neben Chlorkalium liefern; dafs ihre ätherische Lösung mit Brom vermischt beim Verdunsten die Verbindung $C_{14}H_{10}Cl_2$ unverändert zurückläfst; dafs jede dieser beiden isomeren Verbindungen beim Destilliren zum Theil in die andere übergeht, was auch beim Erhitzen mit Eisessig und essigs. Silber auf 200° der Fall ist, wobei Acetylverbindungen nicht entstehen. Bei der Behandlung des Tolans mit Phosphorsuperchlorid entstehen gelbliche, bei 137 bis 145° schmelzende Nadeln und weifse glasglänzende, bei 150° schmelzende Prismen, welchen beiden Verbindungen zufolge der Chlorbestimmung die Formel $C_{14}H_9Cl_3$ zuzukommen scheint. Mit Brom liefert Tolan ebenfalls zwei isomere Verbindungen, von welchen die eine, in Schüppchen krystallisirende, bei 200 bis 205° schmelzende, schon früher von Limpricht und Schwanert (1), die andere bei 64° schmelzende von Jena (2) beschrieben wurde. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 170 bis 180° gehen beide Modificationen theilweise in einander über. Beim Destilliren wird die mit niedrigerem Schmelzpunkt gröfstentheils in die mit höherem verwandelt, während letztere unter diesen Umständen fast keine Veränderung erleidet. Mit weingeistigem Kali und Natriumamalgam geben beide Tolan. Erhitzt man mit Wasser anhaltend auf 200° und höher, so entsteht Benzil, Tolan und Bromwasserstoff. Wird Bromtolan mit Eisessig und essigs. Silber auf 120° erhitzt, so bilden sich neben Benzil und Tolan weifse, bei 107° schmelzende Krystalle der Verbindung $C_{14}H_{10}(C_2H_3O_2)Br$; läfst man die Temperatur auf 140 bis 150° steigen, so erhält man nur Benzil und Tolan. Beim Schmelzen von Sulfotolansäure mit Kali entsteht kein Tolanalkohol. In rauchender und beim Erwärmen auch in gewöhnlicher Schwefelsäure löst sich Tolan mit brauner Farbe auf; das

Tolanverbindungen.

(1) Jahresber. f. 1867, 676. — (2) Dessen Inauguraldissertation.

Baryum- und Calciumsalz ist ebenfalls braun gefärbt, äufsert leicht löslich in Wasser und nicht zum Krystallisiren zu bringen. Beim Erhitzen mit Kali und Vermischen der Schmelze mit Salzsäure entwickelt sich schweflige Säure; Aether entzieht dann der Masse ein Benzoësäure und Phenol enthaltendes braunes Oel.

Benzyltetrachlorid gegen Zink.

*Benzyltetrachlorid* $C_{14}H_{10}Cl_4$ liefert, nach N. Zinin (1), bei Einwirkung von Zink in alkoholischer Lösung zwei isomere Verbindungen $C_{14}H_{10}Cl_2$, von denen die eine weifse, glänzende, rhombische Blätter bildet, die bei 153° schmelzen und sich in 10 Th. kochendem Alkohol lösen, die andere in langen Nadeln oder sechsseitigen Prismen krystallisirt, die bei 63° schmelzen und sich fast in jeder Menge kochenden Alkohols lösen. Beide sind leicht löslich in Aether und in Essigsäure, destilliren unzersetzt, werden weder von Zink für sich, noch bei Gegenwart von Essigsäure angegriffen, werden in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam in Tolan übergeführt und durch alkoholische Kalilösung bei 150° nicht verändert. Bei der Einwirkung von Zink allein oder von Zink und Essigsäure auf Benzyltetrachlorid entstehen stets aus 10 Th. Benzyltetrachlorid 2·2 bis 2·4 Th. der in Tafeln und 5·0 bis 5·2 Th. der in Nadeln krystallisirenden Verbindung.

Diphenylformen, versuchte Darstellung.

J. Bljuducho (2) hat in der Absicht, ein *Diphenylformen* darzustellen, ein Gemenge von Brombenzol und Methylenjodid mit Natrium behandelt. Dabei entwich Aethylen und konnten bestimmte Producte nicht erhalten werden.

Stilben gegen HBr.

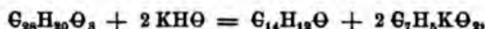
Wird *Stilben* mit rauchender Bromwasserstoffsäure einige Zeit auf 150 bis 160° erhitzt, so nimmt es, nach Th. Zincke (3), Brom und Wasserstoff auf und lie-

(1) In der S. 438 angeführten Abhandlung. — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 258; Chem. Centr. 1871, 546; Chem. Soc. J. [2] **9**, 1027. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 842; Chem. Centr. 1871, 797.

fert eine Verbindung, die wahrscheinlich der Formel $C_6H_5$-CHBr-$CH_2$-$C_6H_5$ entspricht.

Lepiden-derivate

N. Zinin (1) hat *Dioxylepiden* $C_{28}H_{20}\Theta_3$ erhalten durch Uebergiefsen von 25 g möglichst fein vertheiltem Oxylepiden (2) mit 20 g Eisessig, Versetzen mit einer Lösung von 12 bis 15 g Chromsäure in 150 g Eisessig und vorsichtiges Erwärmen auf 90 bis 95°, bis die Flüssigkeit eine gelbe, aber keine blaue Farbe zeigte. Beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in grofsen rhombischen, fast quadratischen Tafeln aus, die durch Waschen mit Weingeist und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden. Es schmilzt bei 157° und erstarrt zu einem Harz, das beim Erhitzen auf 150° wieder krystallinisch wird. Löst sich in 24 Th. siedendem Alkohol von 95 Proc.; beim Erkalten einer solchen Lösung bleibt darin nur $^1/_{17}$ gelöst. In kaltem Eisessig ist es fast unlöslich, löst sich aber in etwa der gleichen Gewichtsmenge von siedendem. Chromsäure liefert damit Benzoësäure und Benzil; Reductionsmittel wirken nicht darauf ein. Selbst schwaches alkoholisches Kali spaltet es in Desoxybenzoïn und Benzoësäure :



$$C_{28}H_{20}\Theta_3 + 2\,KH\Theta = C_{14}H_{12}\Theta + 2\,C_7H_5K\Theta_2,$$

woraus sich die Formel $C_{14}H_{10}(C_7H_5\Theta)_2\Theta$ ergiebt. Aus Desoxybenzoïn (3) konnte Dioxylepiden nicht erhalten werden. — Phosphorsuperchlorid verwandelt *Lepiden* in einen aus Eisessig gut krystallisirenden Körper. — Beim Erhitzen von *Oxylepiden* bis zum gelinden Sieden bildet sich ein Körper, aus dem durch alkoholisches Kali eine Säure entsteht, die gut krystallisirt, bei etwa 170° schmilzt und dabei in den ursprünglichen Körper überzugehen scheint.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 483. — (2) Jahresber. f. 1867, 417. — (3) *Benzamaron* (Jahresber. f. 1870, 586) wird durch Kali in Desoxybenzoïn und eine Säure gespalten.

Benzylalkohol gegen Chlorcyan.

Nach einer Mittheilung von S. Cannizzaro (1) wirkt gasförmiges Chlorcyan auf Benzylalkohol im Wesentlichen in derselben Weise ein, wie festes Chlorcyan (2). Als Hauptproducte der Reaction entstehen Benzylurethan und Benzylchlorid.

Secundärer Aethylbenzolalkohol.

A. Emmerling und C. Engler (3) haben durch Behandlung einer Lösung von Acetophenon in verdünntem Weingeist mit Natriumamalgam den *secundären Aethylbenzolalkohol* $C_6H_5$-CH(OH)-$CH_3$ erhalten. Er krystallisirt aus einer verdünnten weingeistigen Lösung in wohlausgebildeten, bis ein Zoll langen spiefsigen Krystallen, die sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser dagegen nicht auflösen. Schmelzpunkt 120°. Wird er über 200° erhitzt, so destillirt er zum gröfsten Theil unzersetzt über, ein kleiner Theil dagegen wird unter Abscheidung von Wasser zersetzt und es destillirt zugleich eine ölige Flüssigkeit (Styrol) über, welche den mit überdestillirten Alkohol in Lösung erhält. Das entsprechende *Chloräthylbenzol* $C_6H_5$-CHCl-$CH_3$ entsteht aus dem Alkohol bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid. Es ist eine ölige farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, löslich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Von letzterem wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt (4).

Isomere Alkohole $C_{14}H_{14}O_2$.

H. Limpricht und H. Schwanert (5) theilten eine Untersuchung mit über die drei isomeren Alkohole $C_{14}H_{14}O_2$ : Toluylenalkohol, Isotoluylenalkohol und Stilbenalkohol. Wird Bromtoluylen mit der erforderlichen Menge von essigs. Silber und Eisessig mehrere Stunden am Rückflufskühler erhitzt, nach vollendeter Zersetzung die vom

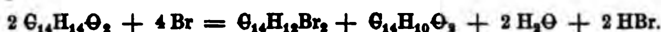
(1) Gazz. chim. ital. 1871, 33; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 412; Chem. Soc. J. [2] **9**, 926. — (2) Jahresber. f. 1870, 533. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 147; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 193; Zeitschr. Chem. 1871, 346; Chem. Soc. J. [2] **9**, 258; Bull. soc. chim. [2] **15**, 272. — (4) Vgl. S. 455. — (5) Ann. Chem. Pharm. **160**, 177; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 804.

Bromsilber getrennte Lösung mit Wasser ausgefällt, der Niederschlag wieder mehrere Stunden am Rückflufskühler mit weingeistigem Kali gekocht und der nach dem Verdunsten des Weingeistes auf Zusatz von Wasser entstehende Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt, so scheiden sich zuerst aus der noch ziemlich verdünnten Lösung vollkommen farblose, ziemlich grofse, bald tafelförmige, bald mehr prismatische Krystalle von Toluylenalkohol aus; dann liefert die durch Verdunsten concentrirte Mutterlauge aufser diesen noch sehr leicht lösliche feine Nadeln von Isotoluylenalkohol und zuletzt bleibt eine syrupförmige Mutterlauge, aus der sich beim Stehen Krystalle abschieden. Es gelang nicht, den *Toluylenalkohol* vollkommen rein und von constantem Schmelzpunkte zu erhalten; bezüglich desselben schwanken die Beobachtungen zwischen 115 und 146°. Auch durch Erhitzen auf 120 bis 125°, Trennen des Geschmolzenen vom Ungeschmolzenen und Umkrystallisiren aus Weingeist konnten keine reinen Verbindungen erhalten werden. Beide Präparate verhielten sich beim Erhitzen gleich, sie fingen bei 120° an zu schmelzen und waren erst bei 142° vollständig flüssig. Es scheint demnach, dafs der Toluylenalkohol in zwei sehr leicht in einander überführbaren Modificationen vorkommt, die durch verschiedenen Schmelzpunkt charakterisirt sind. Der *Essigsäureäther des Toluylenalkohols* $C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)_2O_2$ wurde durch dreistündiges Erhitzen des Alkohols mit Eisessig auf 180° oder vierstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160°, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten. Er bildet zu Drusen vereinigte kurze Prismen oder feine weifse Nadeln, deren Schmelzpunkt zwischen 85° und 116° variirte. Bei Anwendung von Eisessig setzte sich aus der Mutterlauge der Krystalle ein klarer, bernsteingelber Syrup ab, der nach längerer Zeit ziemlich hart, aber nicht krystallinisch wurde ($C_{14}H_{13}(C_2H_3O)O_2$?). Aus dem Essigäther durch Erhitzen mit Weingeist das Acetyl zu entfernen, gelang nicht.

Isomere Alkohole $C_{14}H_{14}O_2$.

Isomere Alkohole $C_{14}H_{14}O_2$.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Toluylenalkohol bei gewöhnlicher Temperatur, mehrstündiges Erhitzen nach dem Aufhören der Chlorwasserstoffentwickelung auf 100°, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man aufser dem Essigäther viel leichter lösliche, zu kleinen Drusen vereinigte, bei 57° schmelzende Nadeln der Chlorverbindung $C_{18}H_{17}O_3Cl$. Beim Umkrystallisiren aus Weingeist verliert dieselbe das Chlor theilweise und bei mehrstündigem Erhitzen mit Weingeist auf 140° wird es vollständig entzogen. Der Röhreninhalt lieferte beim Verdunsten einen mit Toluylenkrystallen durchsetzten Syrup, der nach möglichster Trennung vom Toluylen und Trocknen bei 100° der Formel $C_{30}H_{28}O_3$ entsprach. Ihre frühere Angabe, dafs der Toluylenalkohol bei der Oxydation mit Salpetersäure Benzil liefert (1), haben Limpricht und Schwanert bei erneuten Versuchen bestätigt gefunden. Brom wirkt auf Toluylenalkohol in ätherischer Lösung nur langsam ein und verwandelt ihn in Bromtoluylen und Benzyl :



$$2\,C_{14}H_{14}O_2 + 4\,Br = C_{14}H_{12}Br_2 + C_{14}H_{10}O_2 + 2\,H_2O + 2\,HBr.$$

Wird Toluylenalkohol mit einer Lösung von Kali oder Natrium in Weingeist 4 bis 6 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt, so entsteht ein brennbares Gas und liefert der Röhreninhalt mit Wasser einen Niederschlag, dessen weingeistige Lösung beim Verdunsten Krystalle von Toluylen und einen nicht krystallisirbaren Syrup absetzt. Die von dem Niederschlag getrennte und durch Erwärmen von Alkohol befreite Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Salzsäure eine Fällung, deren ätherische Lösung beim Verdunsten Krystalle von Benzoësäure und einen dicken Syrup hinterläfst. Bei halb- bis einstündigem Kochen von Toluylenalkohol mit 20procentiger Schwefelsäure geht er in die Verbindung $C_{14}H_{12}O$ über. Diese bildet zuerst ein Harz und scheidet sich aus

(1) Jahresber. f. 1867, 675.

weingeistiger Lösung entweder in Krystallen oder wieder als Harz aus; in letzterem Falle bewirkt man die Umwandlung in Krystalle durch Auflösen in Aetherweingeist und starkes Umrühren. Aus den letzten Mutterlaugen der Krystalle scheidet sich eine dickflüssige, nicht krystallisirbare Verbindung von gleicher Zusammensetzung aus, die mit Wasserdämpfen schwierig destillirbar ist. Die Krystalle schmelzen bei 95°. Sie bestehen aus glasglänzenden kleinen Nadeln, die sich leicht in Aether und in kochendem Weingeist, viel weniger in kaltem Weingeist lösen. Natriumamalgam wirkte auf die weingeistige Lösung derselben nicht ein. Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 200° und Lösen des auf Wasserzusatz entstandenen Niederschlages in Weingeist wurde der gröfste Theil unverändert wieder erhalten und nur aus den letzten Mutterlaugen schied sich ein Syrup aus; Salzsäure gab in dem vom Weingeist befreiten Filtrat vom Niederschlag keine Fällung. Bei Einwirkung von Brom auf die Krystalle $C_{14}H_{12}O$ oder deren Lösung in heifsem Eisessig entsteht hauptsächlich Bromtoluylen und ein unkrystallinischer, in Weingeist leicht löslicher Syrup. Durch mehrstündiges Erhitzen von Chloracetyl mit $C_{14}H_{12}O$ auf 130° bilden sich neben einem braunen Harz bei 185° schmelzende Krystalle in sehr geringer Menge. — Der *Isotoluylenalkohol*, dessen Bildung oben erwähnt wurde, wird am besten durch Abpressen, häufiges Umkrystallisiren und Auslesen der Toluylenalkoholkrystalle gereinigt. Die reine Verbindung mufs sich rasch und ohne Rückstand in sehr wenig starkem Weingeist in der Kälte lösen. Der Isotoluylenalkohol krystallisirt aus starkem Weingeist in sehr feinen farblosen Nadeln, aus sehr verdünntem in kleinen Blättchen. Schmelzpunkt 96°. Durch zweistündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160° entstehen zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung des Essigäthers $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2O_2$; aus der weingeistigen Lösung des durch Wasser gefällten Niederschlages krystallisiren zuerst weifse, bei 135° schmelzende

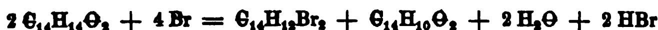
Isomere Alkohole $C_{14}H_{14}O_2$.

Isomere Alkohole $C_{14}H_{14}O_2$.

Nadeln aus, darauf scheidet sich ein Oel ab, das allmälig krystallinisch erstarrt und dann beim Umkrystallisiren bei 96° schmelzende, den vorigen sehr ähnliche Nadeln liefert. Bei halbstündigem Kochen von Isotoluylenalkohol mit 20-procentiger Schwefelsäure wurde ein Oel erhalten, das eine der Formel $C_{14}H_{12}O$ nahe kommende Zusammensetzung besafs. Salpetersäure (spec. Gewicht = 1·40) führt den Isotoluylenalkohol in Benzoïn über. — *Stilbenalkohol* nennen Limpricht und Schwanert die Verbindung $C_{14}H_{14}O_2$, welche neben anderen Producten beim Erhitzen von Benzoïn mit weingeistigem Kali entsteht (1) und bezeichnen mit dem Namen Hydrobenzoïn, welcher ihr zuerst von Zinin (2) beigelegt wurde, die aus Bittermandelöl durch Einwirkung von Wasserstoff sich bildende Verbindung (3). Der Stilbenalkohol wurde durch fünf- bis sechsstündiges Erwärmen von Benzoïn mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdunstenden Weingeistes, oder durch kürzeres Erhitzen auf 150°, Lösen des auf Zusatz von viel Wasser entstehenden Niederschlages in Weingeist und häufiges Umkrystallisiren der sich zuerst ausscheidenden Krystalle rein erhalten. Er krystallisirt in ziemlich grofsen, vierseitigen, tafelförmigen Prismen, die dem rhombischen System anzugehören scheinen. Er ist in Aether und heifsem Alkohol leicht, viel weniger in kaltem Alkohol und sehr schwer in Wasser löslich. Schmelzpunkt 132°. Bei zweistündigem Erhitzen mit Eisessig auf 170°, Fällen mit Wasser und Lösen in Alkohol krystallisiren zuerst bei 135° schmelzende Nadeln der Essigsäureverbindung $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2O_2$, zuletzt bei 77° schmelzende, zu Warzen vereinigte Nadeln von $C_{14}H_{13}(C_2H_3O)O_2$. Unter gleichen Bedingungen liefert Essigsäureanhydrid nur die bei 135° schmelzende Diacetyl-

(1) Jahresber. f. 1870, 579. — (2) Jahresber. f. 1866, 354. — (3) Jahresber. f. 1862, 266.

verbindung und auch bei Einwirkung von Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur auf den Alkohol entsteht dieselbe Verbindung; nur die letzten Mutterlaugen setzten wenige Tropfen eines nicht näher untersuchten Oeles ab. Brom wirkt auf die warme Lösung von Stilbenalkohol in Eisessig nach der Gleichung : Isomere Alkohole $C_{14}H_{14}O_2$.



$$2\,C_{14}H_{14}O_2 + 4\,Br = C_{14}H_{12}Br_2 + C_{14}H_{10}O_2 + 2\,H_2O + 2\,HBr$$

fast ohne Bildung von Nebenproducten ein. Das Bromtoluylen scheidet sich nach 24 Stunden in Krystallen aus, das Benzil wird aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit durch Wasser gefällt. Bei einstündigem Erhitzen des Stilbenalkohols mit Natriumäthylat und Weingeist auf 180° entstehen neben einem Gas Toluylenhydrat, Toluylen und Benzoësäure :



$$3\,C_{14}H_{14}O_2 = 2\,C_{14}H_{14}O + 2\,C_7H_6O_2 + H_2;$$



$$C_{14}H_{14}O = C_{14}H_{12} + H_2O \; (1).$$

Durch halbstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht der Stilbenalkohol in eine Verbindung $C_{14}H_{12}O$ über, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leichter löslich ist und daraus in glasglänzenden, bei 125° schmelzenden Nadeln krystallisirt. In der Mutterlauge bleibt ein Oel. Die Krystalle werden in alkoholischer Lösung von Natriumamalgam nicht verändert. Bei Einwirkung von Brom auf die trockenen Krystalle oder ihre Lösung in Essigsäure entsteht als Hauptproduct Bromtoluylen. Das Verhalten des Toluylen- und Stilbenalkohols gegen verdünnte Schwefelsäure eignet sich besonders zu ihrer Unterscheidung.

Zur Darstellung von reinem Phenol aus dem annähernd reinen Handelsproduct empfiehlt Church (2), dasselbe mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Menge kalten Wassers zu behandeln, die klare Lösung mit reinem Phenol.

(1) Jahresber. f. 1870, 593. — (2) Chem. News 24, 173; Dingl. pol. J. 202, 280.

Phenol. Kochsalz zu versetzen und das als Oel sich abscheidende Phenol über etwas Kalk zu destilliren. Der bis ca. 185° übergegangene Theil ist bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos.

Nach N. P. Hamberg (1) schmilzt reines Phenol bei 40 bis 41°, erstarrt bei 39° und siedet bei 180 bis 180·5°. Spec. Gew. 1·066. Es löst sich bei 16 bis 17° in 15 Thl. Wasser, bei 40° in 2 Vol. Ammoniak von 0·96 spec. Gew. zu einer klaren Lösung, die bei 17 bis 18° milchig wird. Es hält sich (ohne noch bei 37° zu schmelzen) im bedeckten Becherglase in geschmolzenem Zustande 14 Tage und mehr fast ganz unverändert. Hamberg untersuchte mehrere Sorten von käuflichem Phenol auf ihre Verunreinigungen. Aus Seinen Versuchen über die Wirkung des Phenols und dessen Verunreinigungen auf den Organismus geht hervor, dafs der flüchtigere übelriechende Theil die namhaft schädlichen Wirkungen auf denselben ausübt.

C. Crump (2) beobachtete, dafs beim Einleiten von Steinkohlengas in eine Mischung gleicher Theile von Phenol und Schwefelsäure sich die Flüssigkeit färbt und verdickt. Durch Eingiefsen derselben in Wasser erhält man einen rothen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Körper, der sich in Alkalien mit grüner oder blauer Farbe löst. Bei mehrstündigem Erwärmen einer Mischung von Phenol, Schwefelsäure und käuflichem Benzol scheint sich eine ähnliche Substanz zu bilden.

Phenol und Anisol gegen Benzylchlorid und Zink. E. Paterno (3) hat die von Zincke entdeckte, S. 435 besprochene Reaction auf das Anisol angewandt. Chlorbenzyl und Anisol wirken beim Erwärmen mit Zink heftig auf einander ein. Es entweicht viel Chlorwasserstoff und entsteht ein bei 300° übergehendes Oel $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}OCH_3$, das schwerer als Wasser und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 751; Dingl. pol. J. **202**, 96; Chem. Centr. 1871, 692. — (2) Chem. News **24**, 299. — (3) Gazz. chim. ital. 1871, 589; J. pr. Chem. [2] **4**, 458.

vollkommen durchsichtig ist. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 150° liefert es Jodmethyl; in höherer Temperatur bildet sich dabei ein schwer flüchtiges Oel, das wahrscheinlich das Phenol in freiem Zustande ist. Dasselbe entsteht auch beim Erwärmen von Chlorbenzyl mit gewöhnlichem Phenol und Zink. Es löst sich in Kaliumcarbonatlösung mit schön grüner Farbe und wird nach Reinigung durch Destillation in ziemlich grofsen Krystalllamellen erhalten.

V. Merz und W. Weith(1) erhielten reines *Pentachlorphenol* (2) durch Einleiten von Chlor in eine auf 100° erhitzte Mischung von Phenol mit Chlorantimon, Lösen in Soda, Fällen mit Salzsäure, Destilliren mit Wasserdampf von 150 bis 180° und Umkrystallisiren. Es löst sich kaum in kaltem, wenig in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, nur mäfsig in Ligroïn und krystallisirt aus einer Mischung von Benzol mit Ligroïn in glänzenden weifsen Nadeln, die gegen 185° schmelzen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es in langen Nadeln, wird aber bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Das *Kalium-* und *Natriumsalz* $C_6Cl_5 . OK$ und $C_6Cl_5 . ONa$ krystallisiren in langen, wasserfreien Nadeln, die leicht löslich in Aether sind. Erhitzt man Pentachlorphenol mit Aetzalkalien kurze Zeit auf 250°, so ist die Einwirkung unvollständig, bei längerem Erhitzen aber tritt Zersetzung unter Bildung von Huminsubstanzen ein. Pentachlorphenol.

Durch mehrstündiges Erwärmen gleicher Gewichtstheile von Phenol und Schwefelsäure auf dem Wasserbad, Sättigen des mit Wasser bis zum dünnen Syrup verdünnten Productes mit Chlor und Eintragen in Salpetersäure von 1·33 spec. Gew. erhielt A. Faust(3) das von Fischer(4) Nitrochlorphenole.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 981. — (2) Laurent, Ann. chim. phys. **3**, 497; Erdmann, J. pr. Chem. **32**, 272. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 338; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 774; Bull. soc. chim. [2] **16**, 317. — (4) Jahresber. f. 1868, 456.

Nitrochlorphenole. beschriebene *Dichlornitrophenol*, in geringer Menge das von Seifart(1) dargestellte Dichlornitrophenol und hauptsächlich das früher von Ihm und Saame (2) beschriebene *Dinitrochlorphenol* vom Schmelzpunkt 111°. Sie wurden durch ihre Kalisalze getrennt. Dieses Dinitrochlorphenol bildet sich auch durch Einleiten von Chlor in Dinitrophenol vom Schmelzp. 114° und durch Reduction von Pikrinsäure mit Schwefelammonium, Verwandeln des Amidodinitrophenols in die Diazoverbindung und Kochen derselben mit Salzsäure. Aus diesem β-Dinitrochlorphenol entsteht durch Reduction mit Schwefelammonium das *β-Amidonitrochlorphenol* $C_6H_2Cl(NH_2)(NO_2)O$, dessen *salzs. Salz* in gelblichen kurzen, in Wasser leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Das *schwefelsaure Salz* krystallisirt in gelblichen glänzenden, in Wasser ziemlich löslichen Blättern. Beide Salze färben die Haut intensiv braun. Das *Baryumsalz* $(C_6H_2Cl(NH_2)(NO_2)O)_2Ba + 4 H_2O$ wird durch Kochen des schwefels. Salzes mit kohlens. Baryum erhalten und bildet schwarze feine Nadeln, die in Wasser mit tiefbrauner Farbe leicht löslich sind. — Das *β-Chlornitrophenol* $C_6H_4Cl(NO_2)O$ wurde aus dem schwefels. β-Amidonitrochlorphenol nach der Methode von Griefs dargestellt. Es krystallisirt aus heifsem Wasser in milchweifsen seideglänzenden Nadeln, schmilzt unter Wasser und ist etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Es ist sehr löslich in Aether, Chloroform und Alkohol. Schmelzp. 111°. Das *Kaliumsalz* $C_6H_3Cl(NO_2)OK + H_2O$ bildet braune kurze, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das *Baryumsalz* $(C_6H_3Cl(NO_2)O)_2Ba + 7 H_2O$ krystallisirt in gelben, leicht löslichen Nadeln. Das *Silbersalz* $C_6H_3Cl(NO_2)OAg$ ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in kupferbraunen, fächerig gruppirten blätterartigen Nadeln. *Salzs. Amidochlorphenol* $C_6H_4Cl(NH_2)O . HCl$, aus dem

(1) Jahresber. f. 1869, 484. — (2) Daselbst S. 431.

$\beta$-Chlornitrophenol mittelst Zinn und Salzsäure dargestellt, bildet gelbliche, in Wasser leicht lösliche Blättchen. Nitrochlorphenole.

H. E. Armstrong (1) erhielt durch Einwirkung von Salpetersäure auf dichlorphenolparasulfos. Kalium, das nach Kolbe und Gauhe (2) dargestellt war, das bei 111° schmelzende *$\beta$-Dinitrochlorphenol* von Faust und Saame (3). Isomere Verbindungen entstehen hierbei nicht. Es wurden jedesmal 50 g des Kaliumsalzes in 200 g Salpetersäure von 1·36 spec. Gew. eingetragen und bei der unter geringer Gasentwickelung und beträchtlicher Temperaturerhöhung allmälig eintretenden Lösung dafür gesorgt, daſs die Temperatur nicht über 60° stieg. Zuletzt erstarrt das Ganze zu einer festen Masse von Dinitrochlorphenol. Die *Kaliumverbindung* $C_6H_2(NO_2)_2Cl . OK + H_2O$ krystallisirt aus heiſsem Wasser in Gruppen von kurzen glänzenden gelben Nadeln. Die *Natriumverbindung* $C_6H_2(NO_2)_2Cl . ONa + 1^1/_2 H_2O$ scheidet sich aus der heiſsen Lösung in Büscheln von kurzen gelben Nadeln aus. Die *Ammoniumverbindung* $C_6H_2(NO_2)_2Cl . O(NH_4) + 1^1/_2 H_2O$ ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt in kurzen hellgelben Nadeln. Sie scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak zu der selbst verdünnten Lösung irgend eines anderen Salzes aus. Die *Baryumverbindung* $(C_6H_2(NO_2)_2Cl . O)_2Ba + 9^1/_2 H_2O$ bildet goldgelbe glänzende Nadeln, die an der Luft ihren Glanz verlieren und bei 150° roth werden. Die *Calciumverbindung* $(C_6H_2(NO_2)_2Cl . O)Ca + 7 H_2O$ krystallisirt in langen gelben Nadeln. Der Wassergehalt der *Magnesiumverbindung* schwankt von 7 bis 10 Mol. und scheint von der Concentration der Lösung abzuhängen. Sie bildet haarfeine hellgelbe Nadeln, die an der Luft matt werden und wasserfrei dunkel ziegelroth sind. Die *Kupferverbindung* $(C_6H_2(NO_2)_2Cl . O)Cu + 8 H_2O$ bildet lange

(1) Chem. Soc. J. [2] **9**, 1112; Zeitschr. Chem. 1871, 516; Chem. News **24**, 284 u. 310; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 580. — (2) Jahresber. f. 1868, 602. — (3) Jahresber. f. 1869, 433.

Nitrochlorphenole. haarfeine, verästelte, seideartige, gelblichgrüne Nadeln, die beim Trocknen dunkelbraun werden und an feuchter Luft ihre ursprüngliche Farbe wieder annehmen. — Wurde beim Eintragen des dichlorphenolparasulfos. Kaliums in die Salpetersäure in der Weise gekühlt, dafs die Temperatur nicht über 5° stieg, die nach zweistündigem Stehen festgewordene Masse mit etwas kaltem Wasser behandelt und dann in die Kaliumverbindungen übergeführt, so konnten durch fractionirte Krystallisation drei verschiedene Verbindungen isolirt werden: 1) geringe Mengen des oben beschriebenen Dinitrochlorphenolkaliums, 2) kurze gelblichbraune spröde Nadeln der Kaliumverbindung des *Orthonitrodichlorphenols* von Seifart (1) (Schmelzp. 125°), die etwa $^2/_3$ des ganzen Productes betrugen, 3) orangefarbige mikroskopische hexagonale Tafeln des neutralen Kaliumsalzes einer *Nitrochlorphenolsulfosäure* $\Theta_6H_2(N\Theta_2)Cl\begin{cases}\Theta K\\ S\Theta_3K.\end{cases}$ Letzteres Salz ist wasserfrei, äufserst leicht löslich in heifsem Wasser, mäfsig in kaltem. Das saure Salz $\Theta_6H_2(N\Theta_2)Cl\begin{cases}\Theta H\\ S\Theta_3K,\end{cases}$ $^1/_2\,H_2\Theta$, das sich beim Erkalten einer mit verdünnter Salpetersäure versetzten warmen Lösung des neutralen Salzes abscheidet, bildet hellgelbe verästelte Büschel seideartiger Nadeln, die sich leicht in warmem, wenig in kaltem Wasser lösen. — Wird zu einer gesättigten Lösung von dichlorphenolparasulfos. Kalium in der Kälte ein dem Kaliumsalz gleiches Gewicht Salpetersäure vom spec. Gew. 1·36 gesetzt, so scheidet sich unter Wärmeentwickelung fast reines Orthonitrodichlorphenol aus. Das Filtrat davon gab nach dem Erhitzen Dinitrochlorphenol. Wird die Salpetersäure zu der vorher auf 50 bis 60° erhitzten Lösung des Kaliumsalzes gesetzt, so steigt die Temperatur noch höher und entsteht ein Gemenge von

(1) Jahresber. f. 1869, 434.

Orthonitrodichlor- und Dinitrochlorphenol. Wird die Mischung nach Zusatz der Salpetersäure zum Sieden erhitzt, so besteht das Product fast ganz aus Dinitrochlorphenol. — Duch Einwirkung von chlors. Kalium und Salzsäure auf phenolmetasulfos. Kalium, das noch etwas parasulfos. Salz enthielt, Behandlung des rohen dichlorphenolmetasulfos. Kaliums mit Salpetersäure und fractionirte Krystallisation der Kaliumsalze der entstandenen Nitroverbindungen erhielt Armstrong die Kaliumverbindung des oben beschriebenen Dinitrochlorphenols, die Kaliumverbindung von Orthonitrodichlorphenol und die Kaliumverbindung des von Schmitt und Glutz (1), sowie von Fischer (2) dargestellten *Nitrodichlorphenols* (Schmelzp. 121 bis 122°). Zur Isolirung des Nitrodichlorphenols wurden die Mutterlaugen der beiden ersteren Salze, die beide in kaltem Wasser wenig löslich sind, mit verdünnter Salpetersäure zersetzt und das Product im Dampfstrom destillirt. Der überdestillirte Körper wurde in das Kaliumsalz verwandelt und das umkrystallisirte Salz mit verdünnter Salpetersäure zersetzt. Das Nitrodichlorphenol wurde in beträchtlicher Menge erhalten und es ist sehr wahrscheinlich, daſs es das einzige Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Dichlorphenolmetasulfosäure ist. Ein entsprechendes Dinitrophenol wurde nicht erhalten, und alle Versuche, das Dichlornitrophenol in Dinitrochlorphenol zu verwandeln, waren erfolglos; verdünnte Salpetersäure wirkte nicht ein, concentrirte zersetzte es vollständig. — Wird das oben beschriebene Kaliumsalz der Nitrochlorphenolsulfosäure für sich oder selbst in wässeriger Lösung mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·36 gelinde erwärmt, so wird es leicht in Dinitrochlorphenol vom Schmelzpunkt 110 bis 111° übergeführt. Durch Einleiten von Chlor in die kalte wässerige Lösung entsteht Nitrodichlorphenol,

Nitrochlorphenole.

(1) Jahresber. f. 1869, 672. — (2) Jahresber. f. 1868, 457.

Nitrochlorphenole.

das sich als gelbes Pulver abscheidet. Das Product wurde im Dampfstrom destillirt und dann in das Kaliumsalz verwandelt. Dieses ist wasserfrei und krystallisirt in flachen tiefrothen dichroïtischen Nadeln, die dem durch Nitrirung von Dichlorphenol erhaltenen Kaliumsalz vollständig gleichen. Das mit verdünnter Salpetersäure daraus abgeschiedene Phenol schmolz bei 122 bis 123°, das aus Dichlorphenol bei 121 bis 122°. — *Orthonitrodichlorphenol* löst sich leicht in warmer Salpetersäure vom spec. Gew. 1·36; Wasser scheidet es aus dieser Lösung wieder ab. Durch Salpetersäure vom spec. Gew. 1·45, noch mehr durch solche vom spec. Gew. 1·5 wird es zersetzt. Durch mehrstündiges Digeriren mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und nachheriges Verdünnen mit viel Wasser wurde eine kleine Menge eines harzigen Körpers erhalten, aus dem durch Destilliren im Dampfstrom lange gelbe, bei 120° schmelzende Nadeln erhalten wurden, deren Lösung in Ammoniak rasch braun wurde und auf Zusatz von Essigsäure eine braune humusartige Materie absetzte. Armstrong hält diesen Körper für *Dichlorchinon* $C_6H_2Cl_2O_2$, das von Faust (1) durch Oxydation von Trichlorphenol mit Salpetersäure erhalten wurde. Wird zu einer gesättigten siedenden Lösung von Orthonitrodichlorphenol eine kleine Menge Salpetersäure (von 1·45 spec. Gew.) zugefügt, die Lösung noch 2 bis 3 Minuten lang gekocht und dann durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt, so krystallisirt nach und nach Dinitrochlorphenol vom Schmelzp. 110 bis 111° aus. — Zur Untersuchung der beim Schmelzen von Orthonitrodichlorphenol entstehenden Producte wurde etwas davon in eine evacuirte Röhre eingeschmolzen und der untere Theil derselben auf 130° erhitzt. Am kälteren Theil der Röhre verdichtete sich Wasser, später sublimirte ein Körper in

(1) Jahresber. f. 1867, 614.

langen gelben Nadeln und blieb eine kohlige Masse als Rückstand. Die dabei entstandenen Gase bestanden aus 1·4 Volumproc. Stickstoff und 98·6 Volumproc. Stickoxyd. — Bezüglich der Bemerkungen von Armstrong über die Constitution der Nitrochlorphenole verweisen wir auf die Abhandlung.

W. Schneider (1) beobachtete beim Nitriren des nach Körner dargestellten, flüchtigen Mononitrophenols (2) die Bildung von zwei *isomeren Dinitrophenolen*. Das eine scheint mit dem aus dem Orthonitrophenol entstehenden Dinitrophenol identisch zu sein, das andere schmilzt bei 61 bis 62°, ist in Wasser löslicher und krystallisirt daraus in hellgelben Nadeln. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Besonders verschieden sind die Baryumsalze. Das Baryumsalz des bei 61 bis 62° schmelzenden Dinitrophenols $(\Theta_6H_3(N\Theta_2)_2\Theta)Ba + H_2\Theta$ bildet hellgelbe lange Nadeln, die sich in kaltem Wasser schwer, in heifsem etwas leichter lösen. Dinitrophenole.

Nach Dusart und Ch. Bardy (3) entstehen die entsprechenden Aether, wenn ein mit Salzsäuregas gesättigtes Gemenge von Phenol mit Methyl-, Aethyl- oder Amylalkohol im Wasserbade erhitzt wird. Durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Phenol bei 200° entsteht *Monochlorbenzol*. *Essigsäurephenoläther* bildet sich bei trockener Destillation eines Gemenges von phenolsulfos. und essigs. Blei, oder durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf ein Gemenge von Eisessig und Phenol bei 180°. Phenoläther.

V. v. Richter (4) hat flüchtiges Nitrophenol in Amidophenol umgewandelt, dessen Diazoverbindung mit Jodwasserstoffsäure zerlegt, das erhaltene Jodphenol mit Jodmethyl und Natron in Jodanisol übergeführt und dieses Jodanisol gegen Natrium und Kohlensäure.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 452. — (2) Jahresber. f. 1867, 615. — (3) Compt. rend. 72, 1276; Instit. 1871, 175; Zeitschr. Chem. 1871, 567. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 555.

mit Natrium und Kohlensäure behandelt. Es gelang hierbei nicht, eine Säure zu erhalten.

Monochloressigsäure- und Amidoessigsäure-Phenol.

E. W. Prevost (1) erhielt *Monochloressigsäurephenol* $C_6H_5\Theta . G_2H_2Cl\Theta$ durch Erhitzen von Phenol mit Chloracetylchlorid, Lösen des bei nachheriger Destillation zwischen 230 und 235° übergehenden Productes in Alkohol und Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure als seideglänzende, nach Phenol riechende Nadeln, die sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Es reagirt sauer. Schmelzp. 40·2°. Wird es mit alkoholischer Ammoniaklösung auf 140° erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus. Durch Lösen derselben in Wasser, Digeriren mit Bleioxydhydrat, Behandeln der abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten erhält man *Amidoessigsäurephenol* $G_6H_5\Theta . G_2H_2(NH_2)\Theta$. Es krystallisirt in weifsen Nadeln, reagirt schwach sauer, ist löslich in Wasser, beinahe unlöslich in Alkohol und Aether. Bei 129·5° beginnt es zu erweichen, nimmt bei steigender Temperatur eine dunklere Farbe an, wird jedoch bei 133° nicht weiter verändert; durch stärkeres Erhitzen wird es zersetzt.

Brenzcatechin, Bildung.

F. Hoppe-Seyler (2) beobachtete, dafs bei 4- bis 6-stündigem Erhitzen von (schwedischem Filtrir-) Papier mit Wasser auf 200° unter starker Bräunung desselben neben Kohlensäure und Ameisensäure *Brenzcatechin* gebildet wird. Beim Erhitzen von Papier im Kohlensäurestrom auf 210° wurde nur etwas Wasser und Spuren von Ameisensäure, aber kein Brenzcatechin erhalten, wie diefs schon von Pettenkofer (3) gefunden wurde. Amylum, Rohrzucker und Milchzucker gaben unter Verkohlen beim Erhitzen mit Wasser auf 280° viel mehr Kohlensäure und weniger Brenzcatechin.

(1) J. pr. Chem. [2] **4**, 379. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 15; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] **15**, 98; Chem. Centr. 1871, 84; Chem. Soc. J. [2] **9**, 226. — (3) N. Jahrb. Pharm. **1**, 360.

J. Stenhouse (1) theilt in einer vorläufigen Notiz Beobachtungen über die *Einwirkung von Chlor auf Resorcin* mit. Mit Chlorhydrat liefert Resorcin nur ölige unkrystallisirbare Verbindungen. Stenhouse giebt an, dafs sich unter den Producten der Einwirkung von chlors. Kalium und Salzsäure auf Resorcin ein Körper finde, der gereinigt grofse farblose, bei 92·5° schmelzende Prismen bilde und der Formel $\mathrm{C_6HCl_5O_2}$ entspreche. Bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf dieses Pentachlorresorcin entsteht eine krystallinische Verbindung, die Trichlorresorcin zu sein scheint. Resorcin, Chlorderivate

Nach einer weiteren Mittheilung von J. Stenhouse (2) krystallisirt *Trinitroresorcin* (3), dessen Darstellung in derselben Weise wie die des Trinitroorcins (4) geschah, in hellgelben Blättern. Es löst sich in 156 Thln. Wasser von 14° und wird aus dieser Lösung selbst durch kleine Mengen einer stärkerer Säure gefällt. Schmelzp. 175·5°. Das *Baryumsalz* $\mathrm{C_6H(NO_2)_3O_2Ba + 3H_2O}$ bildet hellgelbe kleine rhombische Blättchen, die in Wasser leichter löslich sind als die entsprechende Orcinverbindung; verliert erst über 100° das Krystallwasser und explodirt bei stärkerem Erhitzen äufserst heftig. Das *Bleisalz* krystallisirt aus der heifsen wässerigen Lösung in tiefgelben Nadeln. Es ist wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Essigsäure und wird aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. Das *Silbersalz* $\mathrm{C_6H(NO_2)_3O_2Ag_2}$ krystallisirt aus heifsem Wasser in langen feinen gelblichbraunen Nadeln. Trinitroresorcin.

J. Schreder (5) fand, dafs die *Oxypikrinsäure (Styphninsäure)* (6) mit dem von Stenhouse (7) erhaltenen

(1) In der S. 480 angef. Abhandl. — (2) In der S. 481 angef. Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1870, 554. — (4) Daselbst und dieser Bericht S. 481. — (5) Ann. Chem. Pharm. **158**, 244; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 513; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 161; Zeitschr. Chem. 1871, 336; Chem. Soc. J. [2] **9**, 227; Chem. Centr. 1871, 390; Bull. soc. chim. [2] **15**, 243 u. **16**, 318. — (6) Jahresber. f. 1849, 457; f. 1852, 482; f. 1866, 581. — (7) Jahresber. f. 1870, 554.

Trinitroresorcin.

*Trinitroresorcin* identisch ist. Nach Messungen von Ditscheiner gehören die grofsen Krystalle, welche sich beim freiwilligen Verdunsten einer verdünnten alkoholischen Lösung von Trinitroresorcin ausscheiden, dem hexagonalen System an. Comb. : $\infty P . P . 0P$; $a : c = 1 : 1.60553$. Optisch negativ. Erwärmt man mit Zinn und Salzsäure, bis die Flüssigkeit roth geworden ist, so scheidet sich beim Erkalten oder auf Zusatz von concentrirter Salzsäure als Krystallbrei eine Verbindung von *salzs. Triamidoresorcin mit Zinnchlorür* aus, die durch Lösen in Wasser, Ausfällen mit concentrirter Salzsäure und Waschen mit Alkohol gereinigt wird. Nach dem Trocknen im Vacuum entspricht sie der Formel $C_6H(OH)_2(NH_2)_3 . 3HCl + SnCl_2 + H_2O$. Sie ist völlig farblos, zeigt in ihrer breiigen Form einen schönen Atlasglanz und oxydirt sich in ihrer wässerigen Lösung an der Luft äufserst rasch unter schön rother Färbung. Im Wasserbade beginnt sie sich zu zersetzen. Aus dieser Zinnverbindung erhält man durch Behandeln der Lösung mit Schwefelwasserstoff *salzs. Triamidoresorcin*, das sich beim Verdunsten der Lösung oft in sehr schönen grofsen, etwas gelblich gefärbten Krystallen ausscheidet. Aus concentrirten Lösungen krystallisiren zu Drusen vereinigte Nadeln. Im Vacuum getrocknet entspricht es der Formel $C_6H(OH)_2(NH_2)_3 . 3HCl + H_2O$. Es löst sich leicht in Wasser und wird durch Salzsäure wieder daraus gefällt, färbt sich an der Luft bald roth und färbt sich trocken oder gelöst schon beim Erwärmen auf 100° erst roth, dann braun. Mit Aetzkali entsteht in der wässerigen Lösung eine röthlichgelbe Färbung, die bei Luftzutritt schnell dunkelblau wird. Auch wenn man eine mit ausgekochtem Wasser bereitete Lösung über Quecksilber mit Ammoniak zusammenbringt, färbt sie sich nach einiger Zeit fast undurchsichtig blau. — Bei Einwirkung von Eisenchlorid auf salzs. Triamidoresorcin oder Durchleiten von Luft durch die Lösung derselben entsteht *salzsaures Amidodiimidoresorcin* $C_6H(OH)_2(NH)_2(NH_2) . HCl$, das beim

Verdunsten der Lösung im Vacuum in 5 bis 6 mm langen flachen schmalen rothen Nadeln mit blauem metallischem Glanz krystallisirt. Es ist in Wasser nicht sehr löslich und wird beim Eindampfen der Lösung zersetzt. Aetzkali verwandelt die rothe Farbe der Lösung in dunkelblau. Auf Zusatz von Ammoniak wird eine Lösung von salzs. Triamidoresorcin erst gelb, dann braun, dann grün und bald darauf erfüllt sich die Flüssigkeit mit feinen graugrünen, metallisch glänzenden Nädelchen von *Amidodiimidoresorcin* $C_6H(OH_2)(NH)_2(NH_2) + H_2O$. Dieselbe Verbindung läfst sich aus dem salzs. Salz durch Zersetzen mit Ammoniak erhalten. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, ist auch in Alkohol und Aether unlöslich und wird von verdünnter Kalilauge mit prachtvoll blauer Farbe gelöst. Die lufttrockenen Krystalle verlieren bei 100° an Gewicht und werden dabei dunkelblau und glanzlos. — Sapanholzextract liefert beim Schmelzen mit Aetzkali reichlich Resorcin, und es scheint, dafs alle Harze, die bei der Behandlung mit Salpetersäure Styphninsäure geben, bei Einwirkung von Kali Resorcin liefern. Dabei bildet sich bei der Anwendung von Sapanholzextract eine durch essigs. Blei fällbare, krystallisirbare Säure, die mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Verbindung liefert. Trinitroresorcin.

H. L. Buff (1) theilte mit, dafs es Ihm nicht gelungen sei, aus grofsen Mengen von Steinkohlentheerkreosot durch fractionirte Lösung in Natronlauge, fractionirte Fällung mit Salzsäure und fractionirte Destillation ein reines Kresol zu gewinnen. Eine zwischen 204 und 205° siedende Fraction gab mit Chlorbenzoyl eine feste und eine flüssige Verbindung. Der feste Körper erwies sich als benzoës. Parakresol (2) und das daraus abgeschiedene Kresol schien bei 205° zu sieden. Die flüssige Ver- Kresole des Steinkohlentheers.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 378; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 412; Chem. Centr. 1871, 403; Bull. soc. chim. [2] 15, 252; Chem Soc. J. [2] 9, 531. — (2) Jahresber. f. 1869, 448.

bindung erstarrte nicht in einer Kältemischung aus Schwefelcyanammonium und Wasser, destillirte oberhalb 360° und lieferte beim Zersetzen mit weingeistigem Kali ein Kresol, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Die Schmelze des letzteren mit Kali gab mit Eisenchlorid die Reaction der Salicylsäure, wonach es nicht reines Metakresol gewesen zu sein scheint.

Bromkresol. E. Wroblevsky (1) hat durch Behandeln von oBrom-mToluidin mit salpetriger Säure *oBrom-mKresol* $C_7H_6Br_o(HO)_m$ dargestellt. Es krystallisirt in goldglänzenden langen Nadeln, die sich schwer in Weingeist, kaum in Wasser lösen. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach grün gefärbt. Es schmilzt bei 88·5° und siedet nicht ohne Zersetzung. Das *Kaliumsalz* $C_7H_6Br_o(KO)_m + H_2O$ (2) krystallisirt aus Wasser in rothen glänzenden Blättchen.

Orcin gegen Zinkstaub. Beim Erhitzen von *Orcin* $C_7H_8O_2$ mit Zinkstaub auf 400° bildet sich, nach de Luynes (3), Toluol und ein Kresol $C_7H_8O$.

Chlororcine. Nach einer vorläufigen Notiz von J. Stenhouse (4) entsteht *Pentachlororcin* $C_7H_3Cl_5O_2$, wenn man eine concentrirte Lösung von Orcin in eine Mischung von Chlorhydrat und Wasser unter beständigem Umrühren mit der Vorsicht eingiefst, dafs das Chlorhydrat im Ueberschusse bleibt. Nach einiger Zeit scheidet es sich in fast reinem Zustande aus. Die reine Verbindung krystallisirt in grofsen durchsichtigen glänzenden Prismen, die bei 120·5° schmelzen. Durch längeres Kochen mit Wasser wird es zersetzt; wässerige Alkalilösungen geben damit humusartige Substanzen. Es findet sich auch unter den Producten der Einwirkung von chlors. Kalium und Salzsäure auf Orcin. Beim Digeriren mit Jodwasserstoffsäure und amorphem

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 135. — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 210. — (3) Instit. 1871, 154. — (4) Chem. News 23, 230; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 229; Chem. Centr. 1871, 370; Bull. soc. chim. [2] 15, 243.

Phosphor geht es in *Trichlororcin* $C_7H_5Cl_3O_2$ über, das sich als beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel abscheidet. Durch Auflösen in Alkohol und Fällen dieser Lösung mit Wasser erhält man es als weifsen Niederschlag. Aus der Lösung in heifsem Wasser scheidet es sich in langen farblosen Nadeln aus. Es unterscheidet sich von dem von de Luynes (1) beschriebenen Trichlororcin durch den Schmelzpunkt, den Stenhouse zu 123° fand. Es löst sich in verdünnten Alkalilösungen und wird durch Säuren wieder daraus gefällt. Setzt man zu einer etwas verdünnten Lösung von unterchlorigs. Calcium eine Lösung von Orcin in Salzsäure allmälig zu, so scheidet sich nach einiger Zeit *unterchlorigsaures Pentachlororcin* $C_7H_3Cl_5O_2$, HClO als krystallinischer Niederschlag ab. Die reine Verbindung bildet lange prismatische Krystalle, die bei 140·5° schmelzen.

J. Stenhouse (2) hat Seine Untersuchung über *Trinitroorcin* $C_7H_5(NO_2)_3O_2$ (3) jetzt ausführlicher mitgetheilt. Zur Darstellung desselben löst man 6 g farbloses Orcin in 6 cbcm siedendem Wasser und giefst die Lösung, sobald sie auf ca. 50° abgekühlt ist, in 40 cbcm Salpetersäure von 1·45 spec. Gew., die auf ca. —10° abgekühlt ist, unter Umrühren in kleinen Portionen ein. Die blafsbraune Lösung wird in ähnlicher Weise in 120 cbcm Schwefelsäure von —10° eingegossen und nach 15 bis 20 Minuten langem Stehen in der Kältemischung die teigige Masse in eine Mischung von 300 cbcm Wasser und 400 g Eis eingetragen, wobei sich das rohe Trinitroorcin als gelbes Pulver ausscheidet, dessen Menge ca. 150 Proc. vom Gewicht des angewandten Orcins beträgt. Es wird mit etwas kaltem Wasser gewaschen und aus 40 Th. siedendem Trinitroorcin.

(1) Jahresber. f. 1863, 560. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **19**, 410; Chem. News **23**, 193; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 488; Zeitschr. Chem. 1871, 227; Bull. soc. chim. [2] **15**, 243; Chem. Soc. J. [2] **9**, 357. — (3) Jahresber. f. 1870, 554.

Trinitroorcin. Wasser umkrystallisirt. Das Trinitroorcin löst sich sehr leicht in heifsem Benzol und krystallisirt daraus beim Erkalten zum gröfsten Theil wieder aus. Es löst sich weniger in Aether und nur mäfsig in Schwefelkohlenstoff. Aus der wässerigen Lösung wird es durch starke Säuren fast vollständig gefällt. Es färbt die Haut gelb, ist geschmacklos, verflüchtigt sich etwas bei 100°, schmilzt bei 162° und zersetzt sich darüber erhitzt unter schwacher Explosion. Die tiefgelbe Lösung in warmer concentrirter Schwefelsäure setzt beim Erkalten Krystalle ab und wird durch Wasser gefällt. Mit heifser concentrirter Salpetersäure liefert es Oxalsäure, mit Chlorkalk schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlorpikrin. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief braun gefärbt und durch basisch essigs. Blei vollständig gefällt. Die *Salze des Trinitroorcins* sind leichter löslich als die des Trinitrophenols. Die Alkalimetallsalze, die alkalischen Erdmetallsalze und das Zinksalz krystallisiren in orangegelben oder gelben Nadeln. Das Baryumsalz entspricht der Formel $C_7H_3(NO_2)_3O_2Ba + 3H_2O$ und verliert das Wasser bei 100°. Das Bleisalz $C_7H_3(NO_2)_3O_2Pb$ wurde durch Vermischen der mit Essigsäure stark angesäuerten Lösungen von Trinitroorcin und essigs. Blei als gelber krystallinischer Niederschlag erhalten, der in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem wenig löslich ist. Es löst sich in heifser Essigsäure und krystallisirt daraus unverändert; es ist unlöslich in Alkohol. Das Kupfersalz krystallisirt schwierig in röthlich braunen Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol lösen; aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether gefällt. Das Silbersalz $C_7H_5(NO_2)_3O_2Ag_2$ ist in heifsem Wasser mäfsig löslich. Die heifse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer orangerothen Gallerte. Durch längeres Kochen der Lösung wird es langsam zersetzt. Der *Aethyläther* $C_7H_3(NO_2)_3(OC_2H_5)_2$ wird durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz erhalten. Er krystallisirt aus Alkohol, in dem er leicht löslich ist, in gelben prismatischen Nadeln, die bei 61·5°

schmelzen. Der *Methyläther* gleicht dem vorigen; Schmelzpunkt 69·5°.

H. Hlasiwetz (1) theilt mit, dafs nach Versuchen von Kachler beim Erhitzen von *Umbelliferon* (2) mit überschüssigem Acetylchlorid auf 100° *Monoacetylumbelliferon* $C_9H_5(C_2H_3O)O_3$ entsteht, das nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist kleine farblose Nadeln bildet, die in Wasser kaum, in warmem Weingeist leicht löslich sind und die Fluorescenzerscheinung, wenn auch etwas schwächer als reines Umbelliferon, noch zeigen. Schon beim Kochen mit starker Kalilauge liefert Umbelliferon neben Kohlensäure und Ameisensäure Resorcin. Hlasiwetz giebt für das Umbelliferon die Formel $C_6H_3(CH.O)_2(C.OH)$. Umbelliferon.

A. Engelhardt und P. Latschinoff (3) haben durch Behandlung einer Lösung von α-Thymolsulfosäure (4) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure das Thymoïl von Lallemand (5) erhalten (6). Dasselbe wurde in Thymoïlol übergeführt. Dabei wurde Aceton gebildet. Thymol, Oxydation.

*Dinitrothymol* erhielten Engelhardt und Latschinoff beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von α-thymolsulfos. Kalium oder Baryum mit Salpetersäure als sich abscheidendes schweres rothes Oel, dessen Ammoniaksalz in orangefarbenen Nadeln krystallisirt, welche in siedendem ammoniakhaltigem Wasser leicht löslich sind. Concentrirte Chlorbaryumlösung giebt damit einen gelben Niederschlag, der aus siedendem Wasser in dünnen glänzenden rothen Nadeln krystallisirt und der Formel $C_{10}H_{11}(NO_2)_2BaO + 1^1/_2 H_2O$ entspricht. Dinitrothymol.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 550; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 470; Bull. soc. chim. [2] **16**, 146; Chem. Soc. J. [2] **9**, 832. — (2) Jahresber. f. 1854, 631; f. 1859, 578; f. 1860, 555; f. 1861, 688; f. 1866, 635. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 261; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 547; Bull. soc. chim. [2] **16**, 323. — (4) Jahresber. f. 1869, 468. — (5) Jahresber. f. 1854, 592; f. 1856, 621. — (6) Vgl. diesen Bericht: Carstanjen, chinonartige Derivate des Thymols.

Trinitrothymolmethyläther.

*Trinitrothymolmethyläther* $C_{11}H_{13}(NO_2)_3O$ erhält man, nach R. J. Atcherley (1), durch Auflösen von Thymolmethyläther (2) in gelinde erwärmter Schwefelsäure und Eintröpfeln dieser Lösung in rauchende Salpetersäure. Beim Verdünnen mit Wasser sammelt sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine grofse Menge Harz an, während der Aether zu Boden sinkt. Aus Alkohol krystallisirt er in irisirenden gelblichen Platten, die bei 92° schmelzen und beim Erhitzen explodiren. Er löst sich nur wenig in siedendem Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether; aus der Lösung in Schwefelsäure wird er durch Wasser unverändert gefällt.

Hämatoxylin.

Nach einer Untersuchung von Fr. Reim (3) gehört das *Hämatoxylin* $C_{16}H_{14}O_6$ zur Reihe der aromatischen Verbindungen. Es liefert mit Oxydationsmitteln fast nur Oxalsäure und läfst sich nicht nitriren. Bei Einwirkung von Chlor, Brom, Phosphorsuperchlorid, Kaliumchlorat und Salzsäure, Jod- oder Bromwasserstoff entstehen nur harzige Producte, deren Reinigung nicht gelang. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam oder Zink und Schwefelsäure nimmt es keinen Wasserstoff auf. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wurde in höchst geringer Menge ein krystallisirbarer, in einer öligen Flüssigkeit suspendirter Körper erhalten. Chloracetyl reagirt leicht damit; trägt man die beim Verdampfen auf dem Wasserbade hinterbleibende syrupartige Masse in Wasser ein, filtrirt die käsige Fällung rasch ab und löst nach dem Auswaschen in gelinde erwärmtem Alkohol oder in Essigsäure, so erhält man beim Erkalten die Verbindung $C_{16}H_8(C_2H_3O)_6O_6$ in Form äufserst feiner, zarter, seideglänzender Krystallbüschel, die nach

(1) Chem. News **24**, 96; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 415; Chem. Centr. 1871, 597. — (2) Dieser wurde durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Thymol in Jodmethyl dargestellt. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 329; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 371; Bull. soc. chim. [2] **16**, 166.

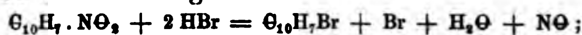
dem Abpressen ohne merkliche Veränderung aufbewahrt werden können, sich aber feucht an der Luft färben. Die Verbindung läfst sich bei 100° ohne Zersetzung trockenen. Ein ähnliches Substitutionsproduct liefert Chlorbenzoyl. Versetzt man eine Lösung von Hämatoxylin in Aether (1 : 50) mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure, so scheidet sich beim Stehen das *Hämateïn* von Erdmann (1), $C_{16}H_{12}O_6 + 3H_2O$, in kleinen braunrothen büschelförmigen Krystallen aus, die beim Trocknen über Schwefelsäure 2 Mol. und beim Erbitzen auf 130° alles Wasser abgeben. Durch Kochen der Lösung von Hämateïn mit Zink und Schwefelsäure oder besser mit schwefliger Säure bis zur Entfärbung und Ausschütteln mit Aether erhält man wieder Hämatoxylin. Beim Schmelzen des Hämatoxylins mit Kali bildet sich Pyrogallussäure. — Aus *Brasilin* entsteht in derselben Weise ein krystallisirtes Brasileïn wie Hämateïn aus Hämatoxylin. Mit Salpetersäure liefert Brasilin nicht Pikrinsäure, wie Bolley und Greiff (2) angaben, sondern Styphninsäure. Hämatoxylin.

A. Faust und E. Saame (3) haben Ihre Untersuchung über die *Chlorderivate des Naphtalins* (4) mit den analytischen Belegen mitgetheilt. Naphtalin, Chlorderivate.

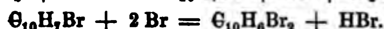
H. Baumhauer (5) hat durch Erhitzen gleicher Volume von *Mononitronaphtalin* und wässeriger Bromwasserstoffsäure auf 195° neben Stickstoffoxyden eine weiche braune Masse erhalten, die bei der Behandlung mit wenig Aether einen festen weifsen Körper und eine rothe Lösung lieferte. Basische Producte waren dabei nicht entstanden. Der feste Körper enthält Brom, bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kleine, weifse, sich bald bräunlich färbende Krystalle, die bei ca. 110° schmelzen. Nach Entfernung des Aethers, Trocknen Mononitronaphtalin gegen HBr.

(1) Jahresber. f. 1858, 478. — (2) Jahresber. f. 1864, 546. — (3) Ann. Chem. Pharm. 160, 65. — (4) Jahresber. f. 1869, 483; f. 1870, 561. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 926.

mit Chlorcalcium und wiederholtem Fractioniren destillirt der bromhaltige, stickstofffreie flüssige Körper zwischen 275 und 295°. Für den Verlauf der Reaction giebt Baumhauer die Gleichungen :



$$\Theta_{10}H_7 . N\Theta_2 + 2\,HBr = \Theta_{10}H_7Br + Br + H_2\Theta + N\Theta ;$$



$$\Theta_{10}H_7Br + 2\,Br = \Theta_{10}H_6Br_2 + HBr.$$

Mono- und Dinitronaphtalin.

F. Beilstein und A. Kuhlberg (1) machten Mittheilung über Mono- und Dinitronaphtalin. *Mononitronaphtalin* erhält man am besten durch Behandeln von Naphtalin mit roher Salpetersäure; dabei bildet sich nach Versuchen von A. Heinemann nur *eine* Form desselben. Es löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff; 100 Thl. Alkohol von 87·5 Proc. lösen bei 15° 2·81 Thl. Schmelzp. 58·5°. *Nitroamidonaphtalin* $\Theta_{10}H_6(N\Theta_2)(NH_2)$ (2) wurde durch Uebergiefsen von α-Dinitronaphtalin (Schmelzp. 212°) mit Alkohol und wenig concentrirtem Ammoniak und Einleiten von 3 Mol. Schwefelwasserstoff erhalten. Man fällt mit Wasser, zieht mit Salzsäure aus, fällt mit Ammoniak und löst den Niederschlag in heifser verdünnter Schwefelsäure. Beim Erkalten krystallisirt das schwefelsaure Salz mit 2 Mol. $H_2\Theta$ in farblosen, langen, glänzenden, in kaltem Wasser sehr wenig löslichen Nadeln, die über Schwefelsäure ihr Wasser verlieren. Die freie Base wird aus der Lösung des schwefels. Salzes mit Ammoniak gefällt und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Wasser glänzende rothe kleine Krystalle vom Schmelzp. 118 bis 119°. Beim Zerlegen des aus dem salpeters. Salz dargestellten Diazoderivates mit absolutem Alkohol wurde ein mit dem bekannten Mononitronaphtalin identischer Körper erhalten. Es verhält sich demnach das Naphtalin dem Benzol analog und nehmen im α-Dinitronaphtalin die beiden Nitrogruppen eine symmetrische Stellung ein. — *α-Dinitronaphtalin* wird

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 211; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 424; Bull. soc. chim. [2] 16, 150; Chem. Soc. J. [2] 9, 695. — (2) Jahresber. f. 1859, 391.

von Kaliumdichromat und Schwefelsäure selbst in concentrirter Lösung bei tagelangem Kochen nicht angegriffen.

Isodinaphtyl.

Watson Smith (1) theilte Seine Untersuchung über Isodinaphtyl (2) ausführlicher mit.

Anthracen.

Aus Versuchen von W. H. Perkin (3) scheint hervorzugehen, dafs Anthracen und dessen Dichlorderivat als Dämpfe nicht fluoresciren. Ein Lichtstrahl, der eine vierzöllige Schicht dieser Dämpfe passirt hatte, behielt sein Vermögen, fluorescirende Lösungen leuchtend zu machen. Läfst man die Entladung eines Inductionsstromes durch eine mit Platinpolen versehene luftleere Röhre gehen, in der sich etwas Anthracen befindet, so zeigt sich aufser der Fluorescenz des Anthracens nichts Besonderes. Wird aber die Röhre bis zur Verdampfung des Anthracens erhitzt, so verwandelt sich die gewöhnliche Farbe der Entladung in ein prachtvolles tiefes Azurblau, das ein vollkommen continuirliches, aus Blau und etwas Grün bestehendes Spectrum giebt. *Dichloranthracen* und *Naphtalin* verhalten sich ähnlich; sie werden aber dabei zersetzt. *Anthrachinon* liefert unter denselben Bedingungen ein grünlichblaues Licht, das schwache Kohlenstoffstreifen zeigt.

Anthracenderivate.

C. Graebe und C. Liebermann (4) haben Ihre schon besprochenen Untersuchungen über *Anthracenderivate* (5) (Anthracencarbonsäure, Anthrahydrochinon, Anthrachinon gegen Kali, Anthrachinondisulfosäure aus Dibrom- und Dichloranthracen, Alizarinsulfosäure) ausführlicher mitgetheilt. Bezüglich Ihrer Untersuchungen über Anthrachinon, Oxyanthrachinon und Anthrachinonsulfosäuren vergleiche diesen Bericht : „Chinone“ und „Sulfosäuren“.

(1) Chem. News **24**, 188; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 586; Bull. soc. chim. [2] **16**, 338. — (2) Jahresber. f. 1870, 568. — (3) Chem. Soc. J. [2] **9**, 21; Ann. Chem. Pharm. **158**, 325. — (4) Ann. Chem. Pharm. **160**, 121. — (5) Jahresber. f. 1869, 600; f. 1870, 570, 571 u. 680.

Anthracen-derivate.

Zur Darstellung von *Dichloranthracen* (1) empfiehlt W. H. Perkin (2), Chlorgas über Benzol zu leiten, in dem ungefähr $^1/_5$ seines Gewichtes gereinigtes käufliches Anthracen suspendirt ist, bis die Masse zu einem Krystallbrei wird. Die abgepreſste, gut mit kaltem Benzol gewaschene, getrocknete Masse wird durch Destillation und 2- bis 3-maliges Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. So dargestellt bildet es goldgelbe Nadeln. Beim gelinden Erhitzen sublimirt es in groſsen Nadeln. Aus seiner heiſsen Lösung in Benzol scheidet sich auf Zusatz einer heiſsen Lösung von Pikrinsäure beim Erkalten die Verbindung $C_{14}H_8Cl_2 . C_6H_3(NO_2)_3O$ in kleinen lebhaft rothen Krystallen aus. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Dichloranthracen in Eisessig bildete sich *Anthrachinon* :



$$C_{14}H_8Cl_2 + 2\,H_2O + Cl_2 = C_{14}H_8O_2 + 4\,HCl.$$

Nach Graebe's (3) Angaben dargestelltes *Dibromanthracen* giebt wie das Dichloranthracen mit Pikrinsäure eine schön rothe Verbindung.

Anthracen, Nitroproducte.

Tuchschmid (4) machte Mittheilung über eine mit Bolley begonnene und später von Ihm fortgesetzte Untersuchung über die *Nitroproducte des Anthracens*. Durch längeres Kochen von Mononitroanthracen mit Zink und Kalilauge und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol erhält man eine braune harzartige Masse, die beim Sublimiren lange farblose Krystallnadeln von *Azoxyanthracen* $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6N\\C_{14}H_6N\end{matrix}\right\}O$ liefert. Schmelzp. 275°. Es löst sich in heiſsem Alkohol und Benzol und scheidet sich beim Erkalten in langen farblosen Nadeln aus. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Bei längerem Erhitzen mit Schwefelsäure entsteht

(1) Jahresber. f. 1869, 492. — (2) Chem. Soc. J. [2] **9**, 13; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 119. — (3) Jahresber. f. 1868, 393. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 61; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 86; Bull. soc. chim. [2] **15**, 128.

eine in Wasser lösliche Sulfosäure. Aus der Lösung in erwärmter concentrirter Salpetersäure scheiden sich beim Erkalten gelbliche Nadeln aus, die mit Zink und Salzsäure Reductionsproducte liefern. — Mono- und Dinitroanthracen werden durch Zinn und Salzsäure leicht reducirt.

Bezüglich der Mittheilungen von Th. Petersen (1) über die *Constitution des Alizarins* und *Naphtazarins* müssen wir auf die Abhandlung verweisen. **Alizarin (und Naphtazarin), Constitution.**

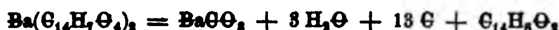
Zur Darstellung von reinem Alizarin aus künstlichen Alizarinpräparaten empfiehlt G. Auerbach (2), in die filtrirte Lösung des Roh-Alizarins in Natronlauge Kohlensäure einzuleiten und den mehrmals mit Wasser gewaschenen Niederschlag mit Salzsäure oder Schwefelsäure zu zersetzen. **Alizarin, Reindarstellung.**

R. Böttger und Th. Petersen (3) gaben eine Beschreibung und Abbildung des *Absorptionsspectrums des Alizarins*. Bezüglich der Bildung des Alizarins aus Diamidoanthrachinon vergleiche diesen Bericht : Stickstoffverbindungen des Anthrachinons. **Alizarin, Absorptionsspectrum.**

Fr. Reverdin (4) erhielt beim Erhitzen von künstlichem Alizarin (5) ein Sublimat, in dem aufser Alizarin in ziemlich beträchtlicher Menge orangegelbe und sehr wenig hellere Nadeln vorhanden waren. Bei Behandlung mit Natronlauge blieben die helleren Nadeln zurück. Sie lösten sich schwer in Alkohol und wurden aus dieser Lösung durch Wasser nicht gefällt. Reverdin constatirte, dafs dieser Körper kein Anthrachinon war. Zur Trennung des Alizarins vom Oxyanthrachinon (6) eignet sich am **Alizarin.**

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 301; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 500; Bull. soc. chim. [2] 16, 155; Chem. Centr. 1871, 799. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 979. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 778. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 978. — (5) Dasselbe stammte aus der Fabrik von Gebr. Gessert in Elberfeld und stellte eine dicke gelbliche Flüssigkeit von 10 Proc. Farbstoffgehalt dar. — (6) Vgl. diesen Bericht : Chinone.

besten Kalkmilch. Die Baryumverbindung des Alizarins liefert bei der trockenen Destillation Anthrachinon, ohne dafs dabei theerartige Producte auftreten. Der Procefs scheint nach der Gleichung :



$$Ba(C_{14}H_7O_4)_2 = BaCO_3 + 3\,H_2O + 13\,C + C_{14}H_8O_2$$

zu verlaufen; ähnlich ist die Zersetzung der Kalkverbindung. Die Calcium- und Baryumverbindungen des Purpurins liefern bei gleicher Behandlung kein Anthrachinon, sondern ein gelbbraunes Oel, das erst nach einiger Zeit erstarrt. Auch Reverdin konnte in dem von Ihm untersuchten künstlichen Alizarin kein Purpurin auffinden.

Anthraflavinsäure (isomeres Alizarin).

Ed. Schunck (1) fand in künstlichem Rohalizarin einen gelben krystallinischen Körper, den er *Anthraflavinsäure* nannte und ihm die Formel $C_{15}H_{10}O_4$ beilegte. W. H. Perkin (2) zeigte darauf, dafs der Anthraflavinsäure die Formel $C_{14}H_8O_4$ zukommt und dafs sie somit eine dem Alizarin isomere Verbindung ist. — Zur Darstellung der Anthraflavinsäure wird, nach Schunck, Rohalizarin in Natronlauge gelöst, der auf Zusatz einer Säure fallende Niederschlag in siedendem Alkohol gelöst, aus der Mutterlauge des sich beim Erkalten ausscheidenden Alizarins der Rest desselben mit essigsaurem Blei gefällt und das dunkelgelbe Filtrat verdunstet. Der gelblichbraune Rückstand wird mit Wasser und kaltem Alkohol behandelt in verdünnter Natronlauge gelöst und kochend mit Chlorbaryum versetzt, worauf sich aus der filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten die Baryumverbindung in kleinen glänzenden Tafeln ausscheidet, die nach dem Umkrystallisiren mit Salzsäure zersetzt wird. Der gewaschene citronengelbe flockige Niederschlag wird in kochendem Alkohol gelöst, aus dem die Anthraflavinsäure in gelben seide-

(1) Chem. News **23**, 157; Dingl. pol. J. **202**, 169; Chem. Centr. 1871, 275; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 359; Bull. soc. chim. [2] **15**, 319; Chem. Soc. J. [2] **9**, 380. — (2) Chem. Soc. J. [2] **9**, 1109; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 583.

feinen Nadeln auskrystallisirt. Sie löst sich wenig in kochendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether, gar nicht in kaltem Wasser, Benzol und in Schwefelkohlenstoff. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie in kleinen gelben glänzenden Tafeln. Sie löst sich leicht in kalter concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser in gelben Flocken gefällt. Durch verdünnte Salpetersäure wird sie beim Kochen fast nicht verändert, mit rauchender Salpetersäure liefert sie eine Nitroverbindung. Beim Schmelzen mit Kali geht sie in Alizarin über. Die salzartigen Verbindungen der Anthraflavinsäure sind gelb oder orangegelb. Das *Kaliumsalz* krystallisirt aus Alkohol in langen glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln. Das *Natriumsalz* ist dem Kaliumsalz ähnlich und zersetzt sich wie dieses theilweise beim Umkrystallisiren aus Wasser. Das *Ammoniumsalz* scheidet sich aus der Lösung in heifsem Alkohol beim Erkalten in glänzenden Nadeln aus, die an der Luft bald alles Ammoniak wieder verlieren. Das *Baryumsalz* läfst sich ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisiren. Das *Strontiumsalz* krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln. Das *Calciumsalz* ist unlöslich. Auf Zusatz von Magnesiumsulfat zu der ammoniakalischen Lösung der Säure scheidet sich erst nach einiger Zeit das *Magnesiumsalz* in dunkelgelben, stark glänzenden, sternförmig angeordneten Nadeln oder Tafeln ab. Das *Aluminiumsalz* bildet mikroskopische Krystalle. Die ammoniakalische Lösung der Anthraflavinsäure giebt mit essigs. Blei einen voluminösen orangefarbenen Niederschlag, mit essigs. Kupfer einen hellbraunen, mit salpeters. Silber einen röthlichbraunen. Die Gegenwart der Anthraflavinsäure im Rohalizarin ist die Ursache, dafs die alkalische Lösung des letzteren nicht violett, sondern purpurn ist. Aus demselben Grunde zeigt die alkoholische Lösung des Rohalizarins die Absorptionsbänder nicht so deutlich, als das reine Alizarin. Die alkoholische oder alkalische Lösung der Anthraflavinsäure absorbirt das blaue Ende des

Anthraflavinsäure (isomeres Alizarin).

Anthraflavinsäure (isomeres Alizarin). Spectrums sehr kräftig, zeigt aber selbst in sehr verdünnten Lösungen keine Bänder. Die nicht zu dunkle Lösung in Schwefelsäure dagegen zeigt an der Grenze von Blau und Grün einen Absorptionsstreifen, außerdem eine vollständige Absorption des Violett. Mit Thonerde oder Eisenoxyd gebeizter Calico wurde nicht durch Anthraflavinsäure gefärbt. — Perkin stellt die Anthraflavinsäure in der Weise dar, daſs Er zunächst aus dem Rohalizarin das Alizarin abscheidet, entweder durch Kochen mit Barytwasser, oder durch Zusatz von Kalkmilch zu der siedenden Lösung in verdünnter Natronlauge, bis diese gelb oder orange wird. Die mit Salzsäure aus dem Filtrat ausgefällte rohe Anthraflavinsäure wird gewaschen, getrocknet, gepulvert und mit Alkohol gekocht. Der Rückstand wird mit Natronlauge behandelt, die Lösung heiſs mit Chlorbaryum versetzt und das sich beim Erkalten in rothbraunen Nadeln ausscheidende Baryumsalz mehrmals aus Wasser umkrystallisirt. Daraus wird die Anthraflavinsäure mit Salzsäure abgeschieden. Im Vacuum getrocknet ist sie wasserfrei und verliert selbst bei 180° nichts an Gewicht. Die lufttrockene *Baryumverbindung* scheint der Formel $2(G_{14}H_6O_4Ba) + 13H_2O$ zu entsprechen. Im Vacuum oder bei 100° getrocknet hat es die Zusammensetzung $2(G_{14}H_6O_4Ba) + 3H_2O$. Die bei 150° getrocknete Verbindung entspricht der Formel $2(G_{14}H_6O_4Ba) + H_2O$ und verliert auch beim Erhitzen auf 180° kein Wasser mehr.

Frangulinsäure. A. Faust (1) hat durch Erhitzen von *Frangulinsäure* (2) $G_{14}H_{10}O_5 + H_2O$ mit Zinkstaub Anthracen erhalten.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 340; Chem. Centr. 1871, 775; Bull. soc. chim. [2] **16**, 338. — (2) Jahresber. f. 1869, 766.

A. Ladenburg (1) theilte eine Untersuchung mit über die *Reductionsproducte des Kieselsäureäthers und deren Derivate.* Durch Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Kieselsäureäther erhielt Ladenburg die folgenden Producte :

Verbindungen der Alkoholradicale mit einigen Elementen. Reductionsproducte des Kieselsäureäthers.

| | | Siedepunkt |
|---|---|---|
| Orthosilicopropionäther | $Si(C_2H_5)_4O_2$ | 166·5° |
| Siliciumdiäthyläther | $Si(C_2H_5)_4O_2$ | 159° |
| Silicoheptyläthyläther | $Si(C_2H_5)_4O$ | 155·5° |
| Siliciumäthyl | $Si(C_2H_5)_4$ | 153° |
| Silicoheptylhydrür | $Si(C_2H_5)_3H$ | 107° |

Kieselsäureäther und Zinkäthyl wirken beim Erwärmen wohl auf einander ein, doch hört die Reaction bald auf und läfst sich dann selbst durch stärkeres Erhitzen nicht weiter führen. Wird Natrium zugesetzt, so wird schon bei verhältnifsmäfsig niederer Temperatur eine lebhafte Einwirkung erzielt. Dabei scheidet sich Zink ab, es tritt eine lebhafte Gasentwickelung ein und diese dauert selbst nach dem Eintragen alles Natriums fort. Die Reaction ist beendigt, sobald bei gelindem Sieden der Flüssigkeit keine Gase mehr entweichen. Die Reduction geht schrittweise vor sich, so dafs meist *eine* Verbindung überwiegt, die durch oft wiederholte fractionirte Destillation rein erhalten werden kann. Handelt es sich um die Darstellung eines bestimmten Körpers dieser Reihe, so verwendet man zunächst gleiche Moleküle von Kieselsäureäther und Zinkäthyl, untersucht die reducirten Flüssigkeiten auf ihren Siedepunkt und schätzt danach die weiter zuzusetzenden Mengen von Zinkäthyl und Natrium ab, was Ladenburg an einem Beispiel näher erörtert. Die Bildung dieser Reductionsproducte beruht entweder auf einem wahren Reductionsprocefs, oder es findet ein Austausch der Oxäthylgrup-

(1) Ann. Chem. Pharm. 164, 300; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 726 u. 901; Sill. Am. J. [3] 2, 458; Bull. soc. chim. [2] 16, 276; Chem. Soc. J. [2] 9, 1037; Chem. Centr. 1871, 691.

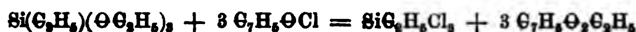
Reductionsproducte des Kieselsäureäthers.

pen des Kieselsäureäthers mit den Aethylgruppen des Zinkäthyls und des sich während der Reaction bildenden Natriumäthyls statt. — *Orthosilicopropionäther* $Si(C_2H_5)(OC_2H_5)_3$ (1): Mit wässeriger Jodwasserstoffsäure liefert der Silicopropionäther schon bei gelindem Erwärmen die Silicopropionsäure:



$$Si(C_2H_5)(OC_2H_5)_3 + 3\,HJ = SiC_2H_5O_2H + 3\,C_2H_5J + H_2O.$$

Die nach der früheren Angabe abgeschiedene Säure enthielt noch 4 Proc. Kieselsäure. Durch Erhitzen von Chlorbenzoyl mit Silicoproprionäther in dem von der Gleichung:



$$Si(C_2H_5)(OC_2H_5)_3 + 3\,C_7H_5OCl = SiC_2H_5Cl_3 + 3\,C_7H_5O_2C_2H_5$$

geforderten Mengenverhältnifs auf 300°, abermaliges Erhitzen des bei nachheriger Destillation unter 150° Uebergehenden mit Chlorbenzoyl und Fractioniren des Productes erhielt Ladenburg eine kleine Menge von (nicht ganz reinem) *Silicopropiontrichlorid* oder *Siliciumäthyltrichlorid* $SiC_2H_5Cl_3$ (2). Phosphorsuperchlorid reagirt schon bei gelindem Erwärmen auf den Silicopropionäther nach der Gleichung:



$$Si(C_2H_5(OC_2H_5)_3 + PCl_5 = Si(C_2H_5)(OC_2H_5)_2Cl + POCl_3 + C_2H_5Cl$$

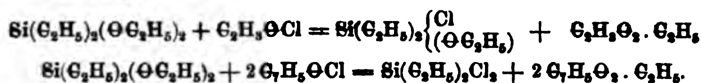
Die Verbindung $Si(C_2H_5)(OC_2H_5)_2Cl$ ging zwischen 148 und 153° über und konnte selbst durch oft wiederholte fractionirte Destillation nicht von dem Phosphoroxychlorid getrennt werden. — Der *Siliciumdiäthyläther* (*Siliciumdiäthylketonäther*) $Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$ ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 155·8° siedet. Spec. Gewicht bei 0° = 0·8752. Die Dampfdichtebestimmung ergab als Molekulargewicht 173·9 (ber. 176). Er ist an der Luft beständig, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Er unterscheidet sich vom Orthosilicopropionäther dadurch, dafs er durch alkoholisches Ammoniak nicht angegriffen, und dafs durch concentrirte Schwefelsäure keine

(1) Jahresber. f. 1868, 427; f. 1870, 648. — (2) Jahresber. f. 1870, 649.

Silicopropionsäure abgeschieden wird. Auch gegen Kalilauge ist er viel beständiger als Orthosilicopropionäther, wird aber bei längerem Erhitzen damit nach der Gleichung: Reductionsproducte des Kieselsäureäthers.

$$Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2 + 4\,KHO + 2\,H_2O = SiC_2H_5O_2K + 3\,C_2H_3O_2K + 14\,H$$

zerlegt. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid tauscht der Siliciumdiäthyläther die Aethoxylgruppen gegen Chloratome aus, indem gleichzeitig Essigsäure- resp. Benzoësäureäther gebildet wird :



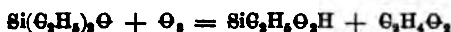
$$Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2 + C_2H_3OCl = Si(C_2H_5)_2\begin{cases}Cl\\(OC_2H_5)\end{cases} + C_2H_3O_2\,.\,C_2H_5$$

$$Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2 + 2\,C_7H_5OCl = Si(C_2H_5)_2Cl_2 + 2\,C_7H_5O_2\,.\,C_2H_5.$$

Die Umwandlung mufs in zugeschmolzenen Röhren bei etwa 200° ausgeführt werden. Je nach den zugesetzten Chloridmengen erhält man entweder *Siliciumdiäthylchloräthin* $Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)Cl$, das bei 148° siedet, oder *Siliciumdiäthylchlorid* $Si(C_2H_5)_2Cl_2$, das bei 129° siedet. Beide sind an der Luft rauchende Flüssigkeiten, deren Geruch an den des Chlorsiliciums erinnert. Sie verbrennen mit grüngesäumter Flamme unter Hinterlassung von Kieselsäure. Ihr Dampf verpufft schwach, wenn er mit Luft gemengt erhitzt wird. Beide werden durch Wasser und Alkohol unter geringer Wärmeentwickelung zersetzt und es entstehen ölige Flüssigkeiten. Das Chlor läfst sich in diesen Verbindungen durch Oxacetyl vertreten, wenn man dieselben mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid erwärmt. Das bei der Zersetzung des Siliciumdiäthylchlorids durch Wasser neben Salzsäure entstehende *Siliciumdiäthyloxyd* (*Siliciumdiäthylketon*) $Si(C_2H_5)_2O$ ist ein zäher, fast geruchloser Syrup, dessen Siedepunkt weit über dem des Quecksilbers zu liegen scheint und der selbst bei — 15° noch nicht erstarrt. Es konnte nicht ganz rein erhalten werden und stimmen die Analysen nur annähernd mit der Formel $Si(C_2H_5)_2O$ überein. Es verbrennt mit glänzender Flamme unter Hinterlassung von Kieselsäure. In Aether ist es leicht löslich, schwer in Alkohol, nicht in Wasser. Es wurde vergeblich versucht, an das Siliciumdiäthyloxyd

Reductions-producte des Kieselsäure-äthers.

Wasserstoff zu addiren. Wird es einen Tag lang mit concentrirter Kalilauge gekocht, so geht es theilweise in Lösung und scheint die Reaction der Gleichung :



$$Si(C_2H_5)_2O + O_2 = SiC_2H_5O_2H + C_2H_4O_2$$

zu entsprechen. Es verhält sich also bei der Oxydation analog dem Diäthylketon (1). Das Siliciumdiäthyloxyd entsteht auch beim Erwärmen von Siliciumdiäthyläther mit bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure am Rückflufskühler :



$$Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2 + 2HJ = Si(C_2H_5)_2O + 2C_2H_5J + H_2O.$$

Ladenburg hält es für identisch mit dem von Friedel und Krafts (2) bei der Oxydation des Siliciumäthyls erhaltenen Körper. — Der *Silicoheptyläther* $Si(C_2H_5)_3(OC_2H_5)$ ist eine farblose, bei 153° siedende Flüssigkeit, die an der Luft beständig ist, sich mit Alkohol und Aether mischen läfst und in Wasser unlöslich ist. Spec. Gew. bei 0° = 0·8414 und 0·8393. Die Dampfdichtebestimmung ergab als Molekulargewicht 161·6 (berechnet 160·0). Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° wird er zersetzt. Von alkoholischem Ammoniak und von Anilin wird er selbst bei 250° nicht angegriffen. Beim mehrstündigen Erhitzen mit Acetylchlorid auf 180° liefert er nach der Gleichung :



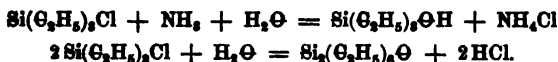
$$Si(C_2H_5)_3(OC_2H_5) + C_2H_3OCl = Si(C_2H_5)_3Cl + C_2H_3O_2 . C_2H_5$$

das *Silicoheptylchlorid (Siliciumtriäthylchlorid)* $Si(C_2H_5)_3Cl$. Dieses ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die mit glänzender grüngesäumter Flamme unter Hinterlassung eines weifsen Rückstandes verbrennt. Der Geruch ist stechend und campherartig. Siedep. 143·5°. Spec. Gew. bei 0° = 0·9249. Durch Wasser wird es nur langsam zersetzt; absoluter Alkohol scheint in der Kälte ohne Einwirkung zu sein, während durch Silbernitrat sofort Chlorsilber abgeschieden wird. Cyanquecksilber wird durch eine ätherische Lösung des Chlorids selbst bei 270° nicht

(1) Jahresber. f. 1867, 341. — (2) Jahresber. f. 1866, 488.

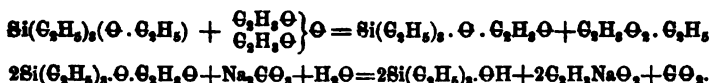
angegriffen. Auch Versuche, das Chlor durch Wasserstoff (durch Behandlung mit Natriumamalgam und Eisessig) zu ersetzen, waren erfolglos. Mit Anilin liefert das Silicoheptylchlorid salzs. Anilin. Beim Eintröpfeln des Chlorids in wässeriges Ammoniak scheidet sich *Triäthylsilicol* (*Silicoheptylalkohol*, *Silicoheptyloxydhydrat*) $Si(C_2H_5)_3OH$ aus, das fast rein ist, wenn Erhitzung und Sauerwerden der Flüssigkeit vermieden wurde, anderenfalls aber *Silicoheptyloxyd (Siliciumtriäthyloxyd)* $Si_2(C_2H_5)_6O$ (s. u.) enthält :

Reductionsproducte des Kieselsäureäthers.



$$Si(C_2H_5)_3Cl + NH_3 + H_2O = Si(C_2H_5)_3OH + NH_4Cl$$
$$2\,Si(C_2H_5)_3Cl + H_2O = Si_2(C_2H_5)_6O + 2\,HCl.$$

Triäthylsilicol kann auch in der Weise erhalten werden, dafs man durch längeres Erhitzen von Silicoheptyläther und Essigsäureanhydrid auf 250° zunächst den *Silicoheptylessigäther* $Si(C_2H_5)_3 . O . C_2H_3O$ darstellt und diesen dann kurze Zeit mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat kocht :

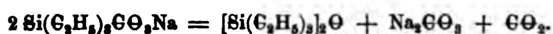


$$Si(C_2H_5)_3(O.C_2H_5) + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = Si(C_2H_5)_3.O.C_2H_3O + C_2H_3O_2.C_2H_5$$
$$2Si(C_2H_5)_3.O.C_2H_3O + Na_2CO_3 + H_2O = 2Si(C_2H_5)_3.OH + 2C_2H_3NaO_2 + CO_2.$$

Das Triäthylsilicol ist eine farblose zähe Flüssigkeit von starkem Camphergeruch, die mit glänzender Flamme unter Hinterlassung von Kieselsäure verbrennt. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich wenig in Sodalösung und läfst sich mit Aether und Alkohol mischen. Siedepunkt 154°. Spec. Gew. bei 0° = 0·8709. Die Dampfdichtebestimmung ergab als Molekulargewicht 134·8 und 124·3 (berechnet 132). Das Triäthylsilicol verhält sich den Alkoholen ähnlich. Acetylchlorid entwickelt damit unter beträchtlicher Temperaturerhöhung Salzsäure; die dabei entstehenden Producte haben keinen constanten Siedepunkt. Natrium reagirt in der Kälte nur wenig auf Triäthylsilicol, erwärmt man aber gelinde oder besser verdünnt man mit absolutem Aether, so löst sich das Natrium unter sehr energischer Wasser-

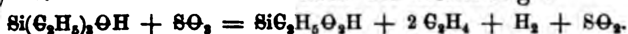
Reductionsproducte des Kieselsäureäthers.

stoffentwickelung auf und es scheidet sich, wenn nicht zu verdünnte Lösungen angewendet werden, nach einiger Zeit eine weifse amorphe Masse ab, die wohl *Natriumsilicolat* ist. Einmal wurde es in schönen quadratischen oder rhombischen Prismen erhalten. Es ist aufserordentlich zerfliefslich und zersetzlich, verbrennt mit stark glänzender Flamme und giebt beim Erwärmen mit Wasser einen deutlichen Silicolgeruch. Beim Einleiten von trockener Kohlensäure in die ätherische Lösung dieses Körpers scheidet sich unter beträchtlicher Temperaturerhöhung amorphes, in Aether wenig lösliches *silicoheptylkohlens. Natrium* $Si(C_2H_5)_3 . CO_2Na$ aus, das von überschüssigem Silicol durch Filtriren und Waschen mit trockenem Aether getrennt werden kann. Es ist sehr unbeständig, zerfliefst an feuchter Luft, giebt im Vacuum Silicol ab und hinterläfst beim Glühen reines Natriumcarbonat :



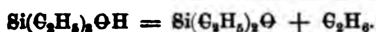
$$2\,Si(C_2H_5)_3CO_2Na = [Si(C_2H_5)_3]_2O + Na_2CO_3 + CO_2.$$

Chromsäure und Uebermangansäure wirken auf Triäthylsilicol nicht ein, aber Nordhäuser Schwefelsäure löst und oxydirt es beim Erwärmen nach der Gleichung :



$$Si(C_2H_5)_3OH + SO_3 = \underset{\text{Silicopropionsäure.}}{SiC_2H_5O_2H} + 2\,C_2H_4 + H_2 + SO_2.$$

Brom reagirt in der Kälte nicht auf Triäthylsilicol, läfst man es aber zu erhitztem Silicol tropfen, so entweicht Bromwasserstoff und entsteht ein bromhaltiges Product, das nicht unzersetzt destillirbar ist, gegen Wasser und selbst gegen essigs. Kalium beständig ist, aber beim Erwärmen mit Kalilauge das Brom abgiebt und in eine Verbindung übergeht, die mit Wasser gefällt zwischen 150 und 250° siedet. Wird Triäthylsilicol mit wässeriger bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure auf 200° erhitzt, so bildet sich Siliciumdiäthyloxyd und Aethylwasserstoff :



$$Si(C_2H_5)_3OH = Si(C_2H_5)_2O + C_2H_6.$$

Erhitzt man höher oder benutzt stärkere Jodwasserstoffsäure, so entstehen kohlenstoffärmere Körper. In ganz

ähnlicher Weise wirkt Jodwasserstoffsäure auf Siliciumtriäthyloxyd ein. Die meisten Reagentien, welche den Alkohol in Aether überführen, bewirken die analoge Verwandlung des Triäthylsilicols in Siliciumtriäthyloxyd. Letzteres entsteht 1) durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Triäthylsilicol, wobei eine sehr lebhafte Reaction eintritt, die durch Erwärmen im Wasserbade zu Ende geführt wird, 2) durch Lösen von Silicoheptyläther in kalter concentrirter Schwefelsäure und Eingiefsen der klaren Lösung in kalt gehaltenes Wasser, 3) durch Erwärmen von Silicoheptyläther mit bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure am Rückflufskühler, 4) durch Behandeln von Siliciumtriäthyl-chlorid oder -bromid mit nicht zu verdünnter Kalilauge, wobei gewöhnlich etwas Silicol gebildet wird : Reductionsproducte des Kieselsäureäthers.

1) $2 Si(C_2H_5)_3OH - H_2O = Si_2(C_2H_5)_6O$.

2) $2 Si(C_2H_5)_3OC_2H_5 + 2 H_2SO_4 = Si_2(C_2H_5)_6O + 2 (C_2H_5)HSO_4 + H_2O$.

3) $2 Si(C_2H_5)_3OC_2H_5 + 2 HJ = Si_2(C_2H_5)_6O + 2 C_2H_5J + H_2O$.

4) $2 Si(C_2H_5)_3Cl + 2 KHO = Si_2(C_2H_5)_6O + 2 KCl + H_2O$.

Das *Siliciumtriäthyloxyd* (1) ist eine fast geruchlose, etwas syrupöse Flüssigkeit, die bei 231° siedet. Spec. Gew. bei 0° = 0·8590. In kalter Schwefelsäure löst es sich und wird durch Wasser unverändert wieder daraus gefällt; beim Erwärmen der Lösung in Schwefelsäure entsteht etwas Silicol. Der *Silicoheptylessigäther* $Si(C_2H_5)_3 . O . C_2H_3O$, dessen Bildung schon oben erwähnt wurde, ist eine bei 168° siedende farblose Flüssigkeit, die angenehm ätherisch und gleichzeitig nach Campher und Essig riecht. Spec. Gew. bei 0° = 0·9039. Die Dampfdichtebestimmung ergab als Molekulargewicht 165·1 (berechnet 174·0). In Alkohol und Aether ist er löslich. Beim Stehen an der Luft wird er langsam zersetzt. Wasser oder verdünnte Sodalösung zerlegen ihn bei gewöhnlicher Temperatur nur

(1) Jahresber. f. 1865, 466; f. 1870, 250.

Reductionsproducte des Kieselsäureäthers.

unvollständig. — Da bei der Bildung des *Silicoheptylhydrürs* $Si(C_2H_5)_3H$ (s. o.) gröfsere Mengen von Gasen, unter denen Aethylen nachgewiesen wurde, entweichen, so darf das Natrium nur in kleinen Mengen zugesetzt werden. Das Silicoheptylhydrür ist eine farblose, bei 107° siedende Flüssigkeit, deren Geruch an die Kohlenwasserstoffe des Petroleums erinnert. Es ist in Wasser und concentrirter Schwefelsäure unlöslich, in Aether und Alkohol löslich. An der Luft ist es beständig. Es verbrennt mit glänzender Flamme. Spec. Gew. bei 0° = 0·7510. Die Dampfdichtebestimmung ergab als Molekulargewicht 118·4 (berechnet 116·0). Duch rauchende Salpetersäure wird es mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt. Wird es in rauchende Schwefelsäure getröpfelt und nachher etwas erwärmt, so bildet sich Siliciumdiäthyloxyd:



$$2\,Si(C_2H_5)_3H + 2\,SO_3 = Si_2(C_2H_5)_6O + H_2O + 2\,SO_2.$$

Läfst man Brom zu stark gekühltem Silicoheptylhydrür, das sich in einem mit Rückflufskühler verbundenen Kolben befindet, zutröpfeln, erwärmt später dabei gelinde und fährt mit dem Bromzusatz fort, bis dieses nicht mehr aufgenommen wird, so entweicht Bromwasserstoff und man erhält *Silicoheptylbromür (Siliciumtriäthylbromür)* $Si(C_2H_5)_3Br$, das bei 161° siedet. Zersetzt sich beim Stehen an der Luft, wird durch Wasser erst nach längerer Zeit vollständig zerlegt und liefert mit wässerigem Kali oder Natriumcarbonat leicht Siliciumtriäthyloxyd. Bei der Zersetzung mit Ammoniak entsteht daneben Silicol. — Das *Siliciumteträthyl* $Si(C_2H_5)_4$ wird weder durch rauchende Salpetersäure, noch durch Nordhäuser Schwefelsäure in der Kälte angegriffen. Spec. Gew. bei 0° = 0·8341. — Aufser den genannten Reductionsproducten wurden noch kleine Mengen hochsiedender, Kohlenstoff und Silicium enthaltender Verbindungen erhalten, von denen jedoch keine rein abgeschieden werden konnte.

Stanntriäthyl.

Im Anschlufs an Seine früher besprochenen Untersuchungen (1) theilt A. Ladenburg (2) Weiteres über das *Stanntriäthyl* $Sn_2(C_2H_5)_6$ mit. — Aus alkoholischer Quecksilberchloridlösung fällt Stanntriäthyl sofort Quecksilberchlorür aus, das bei weiterem Zusatz der Zinnverbindung zu Quecksilber reducirt wird. Stanntetrāthyl zeigt diese Reaction nicht. — Jodäthyl wirkt in der Kälte nicht auf Stanntriäthyl ein. Werden beide Körper gegen 220° erhitzt, so bildet sich Stanntriäthyljodür nach der Gleichung :



$$Sn_2(C_2H_5)_6 + 2\,C_2H_5J = 2\,Sn(C_2H_5)_3J + (C_2H_5)_2.$$

Stanntriäthyl und Monochloressigsäure wirken beim schwachen Erwärmen lebhaft auf einander ein. Es entweicht viel Gas und die zuletzt tiefbraun werdende Flüssigkeit liefert beim Destilliren hauptsächlich Stanndiäthylchlorid :



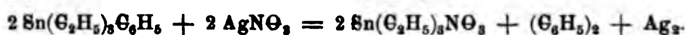
$$Sn_2(C_2H_5)_6 + 2\,C_2H_3ClO_2 = 2\,Sn(C_2H_5)_2Cl_2 + 2\,CO_2 + (CH_3)_2 + (C_2H_5)_2.$$

Flüchtige Säuren entstehen dabei nicht. *Stanntetrāthyl* wird in ähnlicher Weise zerlegt. Der dabei verbleibende Rückstand besteht fast ganz aus Stanndiäthylchlorid. — Chloressigäther wirkt auf Stanntriäthyl erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 250° ein. Beim Oeffnen des Rohres entweichen kohlenstoffhaltige Gase und der Rückstand enthält grofse Mengen von Stanntriäthylchlorid. Wird derselbe mit Kali gekocht, so scheidet sich beim Erkalten Stanntriäthyloxydhydrat aus. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält keine Bernsteinsäure. — Stanntetrāthyl zersetzt den Chloressigäther erst gegen 300°, wobei Stanndiäthyl- und Stanntriäthylchlorid entstehen. — Ladenburg bezweifelt die Existenz der Verbindung $Sn(C_2H_5)_2J$ oder $Sn_2(C_2H_5)_4J_2$, die Frankland (3), Löwig (4), sowie Cahours (5) erhalten haben wollen.

(1) Jahresber. f. 1870, 860 u. 508. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 19; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 86; Bull. soc. chim. [2] 15, 69; Chem. Soc. J. [2] 9, 223. — (3) Jahresber. f. 1859, 412. — (4) Jahresber. f. 1852, 577. — (5) Jahresber. f. 1859, 424.

Stanntri-äthylphenyl.

*Stanntriäthylphenyl* $Sn(C_2H_5)_3(C_6H_5)$ erhielt A. Ladenburg (1) durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge gleicher Moleküle von Stanntriäthyljodür und Monobrombenzol, das mit dem gleichen Volum Aether vermischt war. Die Reaction verläuft ruhig und ohne bedeutende Wärmeentwickelung. Nach mehrtägigem Stehen wird abfiltrirt, mit etwas Aether nachgewaschen, der Aether abdestillirt und der Rückstand in einer Atmosphäre von Wasserstoff rectificirt. Nach wenigen Destillationen erhält man constant bei 254° siedendes Stanntriäthylphenyl. Dieses ist eine farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, deren Dampf bei Luftzutritt theilweise oxydirt wird. Es verbrennt mit leuchtender und rufsender Flamme unter Zurücklassen von Zinn. Es löst sich leicht in Aether und absolutem Alkohol, schwer in verdünntem Alkohol und nicht in Wasser. Es bricht das Licht stark. Spec. Gew. bei 0° = 1·2639. Rauchende Salpetersäure färbt dasselbe roth und beim Erwärmen tritt lebhafte Reaction ein. Auf Zusatz einer Lösung von salpeters. Silber in verdünntem Alkohol scheidet sich sofort Silber ab und es entsteht salpeters. Stanntriäthyl und Diphenyl :



$$2\,Sn(C_2H_5)_3C_6H_5 + 2\,AgNO_3 = 2\,Sn(C_2H_5)_3NO_3 + (C_6H_5)_2 + Ag_2.$$

Wird Stanntriäthylphenyl mit Jod behandelt, so verschwindet die Farbe desselben ziemlich rasch. Wendet man gleiche Moleküle zur Reaction an, so mufs schliefslich erwärmt werden. Dabei entsteht Stanntriäthyljodid und Jodbenzol, aber kein Jodäthyl :



$$Sn(C_2H_5)_3C_6H_5 + J_2 = Sn(C_2H_5)_3J + C_6H_5J.$$

Mit rauchender Salzsäure liefert das Stanntriäthylphenyl Benzol und Stanntriäthylchlorid :

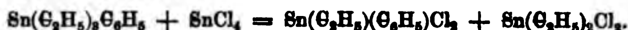


$$Sn(C_2H_5)_3C_6H_5 + HCl = Sn(C_2H_5)_3Cl + C_6H_6.$$

(1) Ann. Chem. Pharm. **159**, 251; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 17; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 86; Bull. soc. chim. [2] **15**, 69; Chem. Soc. J. [2] **9**, 225.

Stanntriäthylphenyl.

Stanntriäthylphenyl wirkt heftig auf Zinnchlorid ein. Läfst man es tropfenweise zu dem Chlorid, das sich in einem mit Rückflufskühler verbundenen Kolben befindet, zufliefsen und erhitzt nachher zum Sieden, so erhält man beim Erkalten eine Krystallmasse, die ein Gemenge von *Stannäthylphenylchlorid* $Sn(C_2H_5)(C_6H_5)Cl_2$ mit Stanndiäthylchlorid ist :



$$Sn(C_2H_5)_3C_6H_5 + SnCl_4 = Sn(C_2H_5)(C_6H_5)Cl_2 + Sn(C_2H_5)_2Cl_2.$$

Besser als durch fractionirte Destillation trennt man beide Körper dadurch, dafs man die Krystallmasse vielfach mit zur vollständigen Lösung ungenügenden Mengen von verdünnter Salzsäure erwärmt, wobei schliefslich das Stannäthylphenylchlorid als Oel zurückbleibt, das nur schwierig in Salzsäure löslich ist und erst in der Kälte erstarrt. Zur Reinigung wird es zwischen Fliefspapier geprefst, aus Aether umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Aber auch auf diesem Wege konnte es nicht ganz rein erhalten werden. Es krystallisirt in kleinen scheinbar rhombischen Tafeln, ist in Wasser und verdünnter Salzsäure schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Schmelzpunkt 45°. Durch Ammoniak wird es in eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, in Säuren lösliche Verbindung verwandelt.

---

Aldehyde, Ketone, Chinone. „Vorlauf" der Spiritusfabrikation.

A. Kekulé (1) theilte weitere Erfahrungen über den sogenannten „Vorlauf" der Spiritusfabrikation mit. J. Weinzierl hatte Kekulé brieflich hierauf bezügliche Beobachtungen mitgetheilt und einige Präparate zur Untersuchung eingesandt. Weinzierl hatte beobachtet, dafs

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 718; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 690; Chem. Soc. J. [2] **9**, 1187; Bull. soc. chim. [2] **16**, 278.

„Vorlauf“ der Spiritusfabrikation.

bei der Rectification des flüchtigeren, wesentlich aus Aldehyd bestehenden Antheils des Vorlaufs das bei 50 bis 70° übergehende Product bei etwa —8° weiſse Krystallnadeln absetzte, und daſs bei einer zweiten Rectification dieselbe Erscheinung in der bei 40 bis 50° übergehenden Fraction eintrat. Er fand weiter, daſs manche Destillate sich in der Vorlage wieder erwärmten und sogar ins Sieden geriethen, genau so wie Kekulé und Zincke (1) bei Ihrer Untersuchung über das sogenannte Chloraceten angaben. Kekulé fand nun, daſs die weiſsen Krystallnadeln *Metaldehyd* waren. Die flüssigen Producte bestanden wesentlich aus *Aldehyd*. Bei neuen Rectificationen wurde eine Erhitzung des Destillates nicht wieder beobachtet; dagegen konnte aus den Antheilen, die Weinzierl bei 40 bis 60° aufgesammelt hatte, eine beträchtliche Menge von *Paraldehyd* gewonnen werden. Kekulé schlieſst hieraus, daſs in dem frisch bereiteten Vorlauf neben dem Aldehyd eine flüchtige Substanz enthalten war, welche in ähnlicher Weise, wie dieſs für Salzsäure, Kohlenoxychlorid u. s. w. nachgewiesen worden ist, auf den Aldehyd modificirend eingewirkt hatte. Die Natur dieser fermentartig wirkenden Substanz konnte durch directe Versuche nicht ermittelt werden, aber es wurde constatirt, daſs selbst Spuren von Salpetersäure, Untersalpetersäure und auch salpetriger Säure auf Aldehyd in ähnlicher Weise modificirend einwirken, wie Salzsäure, Kohlenoxychlorid u. s. w. Während Krämer und Pinner (2) annehmen, daſs der Aldehyd auf den Kohlenfiltern durch Oxydation des Alkohols gebildet werde, ist Kekulé der Ansicht, daſs er schon bei der Gährung entstehe. Es sei wahrscheinlich, daſs die sogenannte salpetrige Gährung häufig in geringem Maſse eintrete, wenn die der Alkoholgährung unterworfenen Flüssigkeiten reich an salpeters. Salzen

(1) Jahresber. f. 1870, 594. — (2) Jahresber. f. 1869, 502.

seien, und dafs hierbei durch die sich zersetzende Salpetersäure ein Theil des Alkohols in Aldehyd verwandelt werde. Auf die Bemerkung von Kekulé, es sei wahrscheinlich, dafs das von Krämer und Pinner im Vorlauf aufgefundene *Acetal* nur Paraldehyd gewesen sei, antworten G. Krämer und A. Pinner (1) und beweisen durch Anführung der Analyse und Dampfdichtebestimmung die Richtigkeit ihrer Angabe. Aldehyd und Alkohol vereinigen sich auch bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit (einigen Monaten) zu Acetal. Der von Ihnen untersuchte Vorlauf hatte ein halbes Jahr lang gelagert und enthielt bedeutende Mengen davon, während es in frischerem Vorlauf nicht aufgefunden werden konnte. Auch die Gegenwart von Metaldehyd und Paraldehyd hatten Krämer und Pinner constatirt. Die Hypothese Kekulé's bezüglich der Entstehung des Aldehyds bei der Gährung halten Sie für unwahrscheinlich, da der Gehalt von salpeters. Salzen in den Kartoffeln zu verschwindend klein sei, um die bedeutenden Mengen Aldehyd zu liefern. Beim Durchpassiren des Alkohols durch die Kohlenfilter tritt stets eine bedeutende Erwärmung ein, was auf eine chemische Action hinweist. „Vorlauf“ der Spiritusfabrikation.

J. Pierre und E. Puchot (2) beobachteten, dafs beim Mischen von *Acetylaldehyd* mit Aethylalkohol eine Contraction unter Wärmeentwickelung eintritt. Aldehydhaltige alkoholische Destillate, welche zwischen 65 und 75° übergegangen waren, erwärmten sich nach einiger Zeit von selbst um 15, 20 und sogar 25°. Diese Erwärmung wurde manchmal bei Producten beobachtet, welche mittelst Eis oder einer Kältemischung condensirt worden waren (3). Acetylaldehyd gegen Aethylalkohol.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 787; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 722; Chem. Soc. J. [2] 9, 1188; Bull. soc. chim. [2] 16, 274. — (2) In der S. 371 angeführten Abhandlung. — (3) Reiner Aldehyd ist nicht so veränderlich, wie häufig angenommen wird; ein im Jahr 1844 dargestelltes Präparat zeigte noch keine Veränderung.

Acetaldehyd-ammonium.

Aus Versuchen von Ad. Schröder (1) geht hervor, dafs das *Acetaldehydammonium* zwischen 100 und 160° normale Raumerfüllung zeigt und dafs bei 185° partielle Dissociation eintritt. Es wurde gefunden die Zahl 30·33 bei 100°; 30·36 bei 160°; 27·77 bei 185°; berechnet 30·5.

Acetaldehyd gegen Chlor.

A. Pinner (2) hat gefunden, dafs beim Einleiten von Chlor in Acetaldehyd (3) *Acetochloral* gebildet wird, wenn die dabei entstehende Salzsäure mittelst gestofsenem Marmor sofort gebunden wird. Es wurde dabei wässeriger Aldehyd verwendet, da ohne die Gegenwart von Wasser die Salzsäure den Marmor unangegriffen liefs. Anfänglich wurde mit Eis gekühlt und dann allmälig bis zu 100° erhitzt. Bei nachheriger Destillation trat die für das Crotonchloralhydrat charakteristische Erscheinung nicht ein, dafs zuerst das feste Hydrat im Kühler in kleinen Blättchen sich absetzt. Durch Versetzen des wässerigen Destillates mit der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure und Abdestilliren wurde etwa $^1/_3$ vom Gewicht des angewandten Aldehyds an Acetochloral erhalten.

Verbindung von Aldehyd und Sulfaldehyd.

A. Pinner (4) hat vergeblich versucht, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässerigen Aldehyd die Verbindung $6(C_2H_4S) + H_2S$, welche sich hierbei nach Weidenbusch (5) bilden soll, darzustellen. Statt dessen erhielt Er eine *Verbindung von Aldehyd und Sulfaldehyd* $C_2H_4O + C_2H_4S$ als ein Oel, das bei —8° fest wird, bei —2° schmilzt und bei 35° unter Zersetzung zu sieden beginnt, wobei Anfangs reiner Aldehyd übergeht und das Destillat später den äufserst widerlichen Geruch des Oeles annimmt. Direct verbinden sich Aldehyd und Sulfaldehyd nicht bei

(1) In der S. 514 mitgetheilten Abhandlung. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 256; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 356; Chem. Soc. J. [2] **9**, 384; Bull. soc. chim. [2] **15**, 217. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 602. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 257; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 356; Bull. soc. chim. [2] **15**, 218; Chem. Soc. J. [2] **9**, 383; Zeitschr. Chem. 1871, 461. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 549.

gewöhnlicher Temperatur, und beim Digeriren bei 100° bleibt letzterer unverändert, während der Aldehyd zum Theil in Crotonaldehyd übergeht. Säuren spalten den Körper in sich ausscheidenden festen Sulfaldehyd und Aldehyd, der in Lösung bleibt. Man erhält daher durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in stark angesäuerten Aldehyd nur den festen Sulfaldehyd. Das Oel hatte eine Dampfdichte von 61·3 und 59·4, während sich bei der Annahme, daſs die Verbindung sich in Aldehyd $G_2H_4\Theta$ und Sulfaldehyd $G_6H_{12}S_3$ zerlegt, die Zahl 61·2 berechnet.

Nach G. Krämer und A. Pinner (1) bleibt *Metaldehyd* beim Erhitzen mit Ammoniak auf 120° unverändert. Metaldehyd gegen Ammoniak.

Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von *Chloraldehyd* und Verdunsten des Aethers erhält man, nach Abeljanz (2), lange, groſse, rechtwinkelige perlmutterglänzende Krystalle, welche in Aether sehr leicht löslich sind und bei 136° schmelzen. Zwei Chlorbestimmungen ergaben im Mittel 61 Proc. Cl, so daſs vermuthlich eine Verbindung von der Formel $G_2H_3Cl_3 . NH_3$ oder ein Polymeres davon vorliegt. Chloraldehyd gegen Ammoniak.

E. Paterno und G. Pisati (3) haben die *Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Dichloraldehyd* untersucht. Der Dichloraldehyd war nach Paterno (4) durch Destillation von Dichloracetal mit Schwefelsäure dargestellt. Das Destillat wurde mit Phosphorsäureanhydrid versetzt, wobei sich Schwefligsäureanhydrid und Chlorwasserstoff entwickelten, und das bei nachheriger Destillation zwischen 88 und 90° Uebergehende nochmals rectificirt. So dargestellt enthielt er nur noch etwas schwer zu entfernende Salzsäure. Durch Zutröpfeln zu der berechneten Menge Dichloraldehyd gegen $PCl_5$.

(1) In der S. 505 angeführten Abhandlung. — (2) In der S. 390 mitgetheilten Abhandlung. — (3) Gazz. chim. ital. 1871, 461; im Ausz. J. pr. Chem. [2] 4, 175; Zeitschr. Chem. 1871, 385; Chem. Centr. 1871, 674. — (4) Jahresber. f. 1868, 480.

Dichloraldehyd gegen $PCl_5$.

Phosphorsuperchlorid, das sich in einem gut gekühlten, mit Rückflufskühler verbundenen Kolben befand, Behandeln des Productes mit Wasser und Destilliren mit Wasserdämpfen wurde die Verbindung $C_2H_2Cl_4$ als schweres Oel erhalten, das nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Rectificiren fast vollständig bei 147° (corrigirt; 760 mm Druck) überging. Es erwies sich als identisch mit dem von Berthelot und Jungfleisch (1) dargestellten *Acetylentetrachlorid.* Paterno und Pisati halten es für wahrscheinlich, dafs das von Regnault erhaltene Chlorür des zweifach-gechlorten Aethylens, sowie das von Geuther (2) beschriebene Chlorür des Trichloräthyls damit identisch ist. Das Acetylentetrachlorid ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die sich nicht in Wasser löst, sich mit Alkohol und Aether mischen läfst, dem Chloroform ähnlich riecht, im Anfange süfs, dann brennend und unangenehm schmeckt. Spec. Gew. bei 0° = 1·614, bei 24·3° = 1·578, bei 100·1° = 1·522. Die schon von Berthelot und Jungfleisch mit alkoholischer Kalilösung daraus erhaltene, bei 88° siedende Verbindung $C_2HCl_3$ liefert nach Paterno und Pisati bei Einwirkung von überschüssigem Antimonchlorid und nachheriger Behandlung der Masse mit Wasser und Salzsäure die schon früher von Paterno (3) durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Chloral erhaltene Verbindung $C_2HCl_5$ (Siedepunkt 158°). Wird mit Chlorwasserstoff gesättigter Dichloraldehyd mit Phosphorsuperchlorid behandelt, so entsteht neben sehr wenig $C_2H_2Cl_4$ als Hauptproduct eine bei 250° siedende Verbindung $C_4H_4Cl_6O$, die sich als sechsfach gechlorter Aethyläther betrachten läfst.

Chloral.

V. Meyer und L. Dulk (4) haben durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Chloralalkoholat das *Acetylchloral-*

(1) Jahresber. f. 1869, 385. — (2) Jahresber. f. 1870, 435. — (3) Jahresber. f. 1869, 505. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 963.

Chloral.

*alkoholat* $CCl_3\text{-}CH\langle{}^{O\,C_2H_5}_{O\,C_2H_3O}$ erhalten. Die Reaction tritt unter Salzsäureentwickelung schon in der Kälte ein und wird durch Erwärmen im Wasserbad am Rückflufskühler vollendet. Durch Eingiefsen des erkalteten Productes in Wasser, öfteres Waschen mit Wasser und Rectificiren über Chlorcalcium erhält man das Acetylchloralalkoholat als ein farbloses wasserhelles Oel von angenehmem, dem des Chloracetylchlorals ähnlichen Geruch. Es siedet constant und unzersetzt bei 198° (uncorrigirt). Spec. Gew. bei 11° = 1·327 (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Es ist sehr beständig und wird selbst beim Kochen mit concentrirter Kalilauge nicht merklich angegriffen. Beim Rectificiren des rohen Acetylchloralalkoholats wurde in nicht unerheblicher Menge ein unter 130° siedendes Product abgeschieden, aus dem jedoch durch weitere fractionirte Destillation keine reinen Verbindungen isolirt werden konnten. — Bei mehrstündigem Erhitzen von Chloral mit Essigsäureanhydrid auf 150° vereinigen sich beide ohne Bildung von Nebenproducten zu *Diacetylchloralhydrat (Diacetyl-Trichloräthylidenglycol)* $CCl_3\text{-}CH\langle{}^{O\,C_2H_3O}_{O\,C_2H_3O}$. Dieses ist ein wasserhelles, mit Wasser nicht mischbares Oel, das unzersetzt bei 221 bis 222° (uncorrigirt) siedet. Spec. Gew. bei 11° = 1·422 (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Der Geruch ist dem der vorigen Verbindung ähnlich, doch weniger angenehm. Kalilauge ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Kochen tritt jedoch sogleich der Geruch des Chloroforms auf. — Eisessig und Chloral wirken beim Mischen lebhaft auf einander ein und liefern eine Flüssigkeit, die bei langsamem Verdunsten schöne Krystalle absetzt. — Bringt man (durch Destillation über Zinkoxyd von Salzsäure befreites) Chloral zu wasserfreiem Trimethylamin, indem man dabei durch eine Kältemischung kühlt, so vereinigen sich beide unter Zischen zu einer weifsen Krystallmasse, die in Wasser, Alkohol

und Aether leicht löslich ist und daraus in grofsen glänzenden Prismen krystallisirt, die bei 46 bis 48° schmelzen. Die Dämpfe von Trimethylamin und Chloral bilden mit einander dicke weifse Nebel. — In dem Mitgetheilten finden Meyer und Dulk eine weitere Stütze für die Ansicht, dafs das Chloralhydrat als Trichloräthylidenglycol $CCl_3-CH\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$ aufzufassen sei.

Chloral gegen Alkohole und Amide.

O. Jacobsen (1) beschreibt einige Verbindungen des Chlorals mit Alkoholen und Amiden, die durch directe Addition von Chloral mit den betreffenden Körpern entstehen. Den Schmelzpunkt des *Chloralhydrats* fand Jacobsen zu 50 bis 51°, den Siedepunkt zu 99°. — *Chloralalkoholat* schmilzt bei 56 bis 57° und siedet bei 115 bis 117°. — *Chloralmethylalkoholat* $C_2HCl_3O . CH_4O$ (2) ist eine dem Hytrat sehr ähnliche, etwas hygroscopische Masse. Es schmilzt nahe über 50° und siedet bei 106°. *Chloralamylalkoholat* $C_2HCl_3O . C_5H_{12}O$ (2) krystallisirt in langen Nadeln, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Wasser wird es nicht zersetzt, sondern sinkt als schwere Schicht zu Boden, die unter der Flüssigkeit erst bei starker Abkühlung wieder erstarrt. Es schmilzt bei ca. 56° und siedet bei 145 bis 147°. — *Chloralcetylalkoholat* $C_2HCl_3O . C_{16}H_{34}O$ bildet warzige Gruppen mikroskopischer Nadeln. — Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Alkoholate und bildet Chloral und die betreffende Aetherschwefelsäure. Mit den Alkoholen der aromatischen Reihe verbindet sich Chloral nicht. — *Chloral-Acetamid* $C_2HCl_3O . C_2H_5ON$ ist in kaltem Wasser schwer löslich, so dafs es durch Auswaschen leicht von überschüssigem Chloral oder Acetamid befreit werden kann. Heifses Wasser löst es ziemlich reichlich und beim Erkalten

(1) Ann. Chem. Pharm. **157**, 243; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 259; Zeitschr. Chem. 1871, 129; Bull. soc. chim. [2] **15**, 216; Chem. Soc. J. [2] **9**, 257. — (2) Jahresber. f. 1870, 612.

scheidet es sich in rhombischen Krystallen aus, die kein Krystallwasser enthalten. In Alkohol ist es leichter löslich, als in Wasser, in Aether ist es unlöslich. Schmilzt bei 158° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen in Chloral und Acetamid. — *Chloral-Benzamid* $C_2HCl_3O . C_7H_7ON$ krystallisirt aus Alkohol in rhombischen oder sechsseitigen Tafeln. Ist fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heifsem Wasser, aus dem es beim Erkalten unverändert in kleinen Schuppen krystallisirt. Es schmilzt bei 146° und zerfällt bei weiterem Erhitzen in seine Componenten. — *Chloral-Harnstoff* $C_2HCl_3O . CO(NH_2)_2$ erhält man auf Zusatz von Chloral zu überschüssiger nahezu gesättigter Lösung von Harnstoff als eine zusammenhängende krystallinische Masse. In ziemlich grofsen, wohlausgebildeten harten rhombischen Krystallen (Comb.: $\infty \breve{P} 2 . \bar{P} \infty$) wird diese Verbindung erhalten, wenn so verdünnte Lösungen angewendet werden, dafs die Krystallisation erst nach einigen Tagen beginnt. Ist in Wasser und in Alkohol in der Hitze sehr leicht, in der Kälte schwer löslich. Schmilzt bei 150° unter Zersetzung. Die wässerige Lösung liefert beim Erhitzen auf 140° ameisensaures Ammoniak und Chloroform. Wird eine nahezu gesättigte Harnstofflösung mit überschüssigem Chloral versetzt, so scheidet sich sofort der *Chloral-Harnstoff* $2(C_2HCl_3O) . CO(NH_2)_2$ als undeutlich krystallinische Masse ab. Dieselbe Verbindung erhält man durch Erhitzen von trockenem Harnstoff mit Chloral auf 100°, Waschen mit heifsem Wasser, Auflösen in Alkohol und Verdunsten der alkoholischen Lösung in kleinen sechsseitigen Tafeln oder in gröfseren flachen Nadeln, die unter Zersetzung bei 190° schmelzen. Ist selbst in heifsem Wasser fast unlöslich; löst sich leicht in Aether. — Die beschriebenen Verbindungen des Chlorals mit Amiden werden von verdünnten Säuren nicht angegriffen und liefern beim Erhitzen mit Alkalien dieselben Zersetzungsproducte, die ihre Componenten für sich geben würden.

Chloral gegen Alkohole und Amide.

Chloral gegen $PCl_3Br_2$.

E. Paterno (1) hat durch Einwirkung von Chlorbromphosphor $PCl_3Br_2$ auf Chloral die Verbindung $C_2HCl_3Br_2$ erhalten. Diese ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich ohne bemerkbare Veränderung im zerstreuten Licht aufbewahren läfst, im Sonnenlicht aber sich gelb färbt. Sie besitzt einen angenehmen, etwas campherartigen Geruch, löst sich leicht in Alkohol und in Aether, ist in Wasser unlöslich und erstarrt nicht in einer Kältemischung aus Kochsalz und Schnee. Bei gewöhnlichem Druck siedet sie unter theilweiser Zersetzung gegen 200°, destillirt bei einem Druck von 14 bis 15 mm unverändert bei 93 bis 95° und destillirt auch mit Wasserdämpfen unverändert. Spec. Gew. bei 0° = 2·317; bei 19·5° = 2·295; bei 99·8° = 2·129 (bezogen auf Wasser von 4°). Der Brechungsindex für die Linie D ist bei 25·7° = 1·52991, für h, bei 26·2° = 1·53403; für F bei 27·75° = 1·53637. Alkoholische Kalilauge wirkt heftig darauf ein und es entsteht neben anderen Producten eine aromatisch riechende, ölige, zwischen 143 und 160° siedende Verbindung, der wahrscheinlich die Formel $C_2Cl_2Br_2$ zukommt.

Chloralhydrat.

In einer Abhandlung über Darstellung und Prüfung des *Chloralhydrats* führt E. Jacobsen (2) einige bekannte Methoden der Darstellung des Chloralhydrats an (3).

Chloralalkoholat gegen Phosphorsuperchlorid.

Nach L. Henry (4) tritt bei gelindem Erwärmen einer Mischung gleicher Moleküle von Chloralalkoholat und

(1) Gazz. chim. ital. 1871, 590. — (2) Dingl. pol. J. **199**, 410; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 116. — (3) Da von einigen Fabrikanten Aldehyd enthaltender Rohspiritus zur Chloroformdarstellung benutzt wird, so ist es wahrscheinlich, dafs dabei das von Krämer und Pinner (Jahresber. f. 1870, 603 u. 605, vgl. 466) aus Crotonchloral durch Einwirkung von Alkalien erhaltene Dichlorallylen $C_3H_2Cl_2$, das sich aufserordentlich leicht unter beständigem Abspalten von Salzsäure zersetzt, gebildet wird, was die leichte Zersetzbarkeit vieler Chloroformsorten erklären würde. Für medicinische Zwecke dürfte es gerathen sein, nur das aus Chloralhydrat dargestellte Chloroform anzuwenden. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 101; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 317; Chem. Centr. 1871, 162; Bull. soc. chim. [2] **15**, 218.

Phosphorsuperchlorid eine lebhafte Reaction ein, wobei Salzsäure entweicht. Durch Behandlung des Productes mit Wasser, Waschen mit Natriumcarbonatlösung, Trocknen mit $\text{G}aCl_2$ und Rectificiren erhält man das constant und unzersetzt bei 188° (uncorrigirt) siedende *dreifach-gechlorte* Chloralalkoholat gegen Phosphorsuperchlorid.

*Chloräthyloxy-äthyliden* : $\text{G}_4H_6Cl_4\Theta = \text{G}Cl_3\text{-}\text{G}H\langle^{\text{G}_2H_5\Theta}_{Cl}$ (1).

Es ist eine farblose, klare Flüssigkeit, von stechendem, campherartigem Geruch, von bittersüfslichem Geschmack, unlöslich in Wasser und neutral gegen Reagenspapiere; seine Dichte ist bei 15° = 1·4211. Beim Kochen mit concentrirter Kalilösung liefert es Chloroform. — Anknüpfend an die Entstehung dieses Körpers discutirt Henry die Frage, ob das Chloralhydrat und Chloralalkoholat als molekulare Verbindungen, oder als dreifach-gechlortes Aethylidenglycol und dreifach-gechlortes Monoäthyloxyäthylidenglycol zu betrachten seien und giebt letzterer Auffassung den Vorzug. Henry ist der Ansicht, dafs die Siedetemperatur 95° für das Chloralhydrat und 115° für das Alkoholat nicht die eigentlichen Siedetemperaturen, sondern die Dissociationstemperaturen sind.

L. Schäffer (2) machte Mittheilung über *Bromal* und die bei der Fabrikation des Bromals entstehenden Nebenproducte. Die Darstellung des Bromals geschah in der Weise, dafs das Brom gasförmig in relativ geringerer Bromal.

(1) O. Jacobsen äufserte in der S. 385 angeführten Abhandlung Zweifel an der Richtigkeit der Angabe von Henry, dafs diese Verbindung unzersetzt bei 185 bis 190° sich destilliren und mit Sodalösung waschen lasse. Hierdurch veranlafst hat Henry (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 434) Seine Versuche wiederholt und sie bestätigt gefunden. Der Siedepunkt des dreifach-gechlorten Chloräthyloxyäthylidens liegt unter einem Druck von 755 mm (uncorr.) bei 188 bis 190°. Die Dampfdichte wurde gefunden zu 7·3982 (ber. 7·7055). An feuchter Luft, oder in Berührung mit Wasser wird es schnell sauer, aber selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 100° blieb der gröfste Theil unzersetzt. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 366; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 382; Bull. soc. chim. [2] 16, 214; Chem. Centr. 1871, 402.

Bromal. Menge dem Alkohol zugeführt wurde, was die Reaction bedeutend beschleunigt und die Bildung bromirter Bromäthyle möglichst ausschliefst. Bei nachheriger Destillation gingen Bromäthyl, Bromwasserstoff, geringe Mengen Essigäther und etwas unverbrauchtes Brom unter 100° über, zwischen 100 und 130° hauptsächlich wässerige Bromwasserstoffsäure, von 165 bis 180° Bromal und Bromoform; der über 180° unter theilweiser Zersetzung siedende Theil enthielt Dibromessigsäure und Tetrabromkohlenstoff (1). — Das *Bromal* siedet ohne Zersetzung bei 172 bis 173° und ist bei —20° noch flüssig. Das *Hydrat* schmilzt bei 53·5° und zerfällt beim Destilliren in Wasser und Bromal. Das *Bromalalkoholat* krystallisirt in dicken Nadeln, die bei 44° schmelzen. Es riecht scharf und stechend, ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich und zerfällt beim Destilliren in Alkohol und Bromal. Schüttelt man eine concentrirte Lösung von Natriumdisulfit mit Bromal, so entsteht *schwefligs. Bromalnatrium*, das sich in kleinen blätterigen Krystallen ausscheidet, die durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten werden.

Valeraldehyd. Ad. Schröder (2) theilte eine Untersuchung über den *Valeraldehyd* mit. Den Siedepunkt fand Er zu 92·5° bei 758·2 mm. Spec. Gew. bei 12·5° = 0·768. Die Dampfdichtebestimmung ergab die Zahl 43·06. — Das *Valeraldehydammonium* zeigt die normale Dampfdichte (die Bestimmung bei 160° genommen gab 52·16). Die Dampfdichte der wasserhaltigen Verbindung $C_5H_9(NH_4)O$, $7 H_2O$ wurde zu 14·31 gefunden und zeigt demnach das Valeraldehydammonium auch im wasserhaltigen Zustande die normale Raumerfüllung von 2 Volumen. — Valeraldehyd

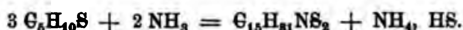
(1) Den Schmelzpunkt des Tetrabromkohlenstoffs fand Schäffer zu 92·5° (vgl. Jahresber. f. 1870, 291). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 400 u. 468; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 510; Chem. Centr. 1871, 403 u. 420; Bull. soc. chim. [2] 16, 117.

und Schwefelkohlenstoff wirken selbst beim Erhitzen auf 200° nicht auf einander ein. Versetzt man ein Gemenge von Valeraldehyd und Schwefelkohlenstoff mit wässerigem Ammoniak, so bildet sich *Carbovaleraldin* $C_{11}H_{22}N_2S_2$. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol und in Aether und krystallisirt aus letzterem in weifsen Krystallwärzchen. Beim Erhitzen an der Luft über den Schmelzpunkt, der zu 115·5 und 117° gefunden wurde, zersetzt es sich. Läfst sich im Vacuum sublimiren. Zwei Dampfdichtebestimmungen bei 100 und bei 160° ergaben die Zahlen 60·08 und 60·04, wonach es 4 Vol. Dampf bildet. — Durch Einleiten von Chlor in zuletzt auf 145° erhitzten Valeraldehyd (1) bis zur Sättigung und häufiges Rectificiren des Productes erhält man eine zwischen 203 und 204° übergehende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}Cl_6O$, die sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether löst und einen äufserst widerlichen Bockgeruch besitzt. Spec. Gew. bei 14° = 1·397. Sie verbindet sich weder mit Wasser, noch mit Alkalidisulfit, wird nicht von kalter Salpetersäure angegriffen und liefert beim Kochen mit rauchender Salpetersäure ein Nitroproduct (nicht eine Säure), das mit Zink und Salzsäure in eine Base übergeht. Beim Kochen mit alkoholischer Natronlösung entsteht die Verbindung $C_{10}H_{10}Cl_4O$, die sich auf Wasserzusatz als angenehm menthaartig riechendes Oel abscheidet, das nach dem Rectificiren zwischen 208 und 210° siedet. Spec. Gew. bei 14° = 1·272. Leitet man einen langsamen Chlorstrom während 24 Stunden in 200 g durch eine Kältemischung gekühlten Veleraldehyd und destillirt das Product fractionirt, so erhält man den zwischen 134 und 135° siedenden *Monochlorvaleraldehyd* $C_5H_9ClO$. Er ist isomer mit dem Valerylchlorid, zerlegt sich nicht mit Wasser und wird durch Alkohol und Ammoniak leicht angegriffen. Mit

Valeraldehyd.

(1) Jahresber. f. 1860, 317.

Valeraldehyd. Kaliumsulfit giebt er eine gut krystallisirbare Verbindung. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Spec. Gew. bei $14^0 = 1{\cdot}108$. — Schwefelwasserstoff reagirt nicht auf trockenen Valeraldehyd, leitet man aber Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 1 Th. Valeraldehyd in 25 Th. Wasser, so erhält man einen Krystallbrei von *Sulfovaleraldehyd* $C_5H_{10}S$. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus heifsem Aether in weifsen, asbestartigen Krystallen. Er riecht aufserordentlich widerlich, schmilzt bei $60^0$ und stöfst, unter Zersetzung, darüber hinaus erhitzt weifse Dämpfe von unbeschreiblichem Geruche aus. Im Vacuum ist er unzersetzt sublimirbar. Die Dampfdichtebestimmung ergab die Zahl 50·76. Durch Ueberleiten von trockenem Ammoniak über Sulfovaleraldehyd entsteht *Valeraldin* :



$$3\,C_5H_{10}S + 2\,NH_3 = C_{15}H_{31}NS_2 + NH_4,\,HS.$$

Durch einen Wasserstoffstrom oder durch Verdunsten der ätherischen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure von überschüssigem Ammoniak befreit bleibt das so völlig reine Product längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure ölförmig, erstarrt aber beim Stehen an der Luft oder durch Ueberleiten von Cyanwasserstoff krystallinisch. Schmelzpunkt $41^0$. Die Dampfdichtebestimmung ergab die Zahl 144·58. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, aus welchem es in weifsen farrenkrautartigen Blättern von der Härte des Wachses krystallisirt. Ist nur im Vacuum unzersetzt sublimirbar. Cyan, Chlorcyan und Cyanwasserstoff wirken nicht darauf ein. — Durch Einleiten von Selenwasserstoff in eine wässerige Lösung von Valeraldehyd erhält man den *Selenvaleraldehyd* $C_5H_{10}Se$ als ein zu Boden sinkendes Oel, das in der Kälte krystallinisch erstarrt. Er sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur in einem Wasserdämpfe enthaltenden Gasstrom und wird dabei in weifsen Krystallkrusten rein erhalten. Die Lösung in Aether, Alkohol, Methylalkohol zersetzt sich nach kurzer

Zeit unter Abscheidung von Selen. Schmelzpunkt 56·5°. Er hat einen furchtbaren Geruch. Mit Quecksilber zerlegt er sich schon bei 30°. Trockenes Ammoniak verwandelt ihn in *Selenvaleraldin*.

Nach A. Lieben (1) geht gewöhnlicher Valeraldehyd mit Kaliumcarbonat eine Verbindung ein. Valeraldehyd gegen Kaliumcarbonat.

Bei *Einwirkung von Natriumamalgam auf Bittermandelöl* in wässeriger oder wässerig-alkoholischer Lösung entstehen, nach H. Ammann (2), neben Benzylalkohol immer gleichzeitig zwei isomere Verbindungen $Є_{14}H_{14}Θ_2$ : das *Hydrobenzoïn* von Zinin (3) und ein als *Isohydrobenzoïn* bezeichneter Körper. Wird das Bittermandelöl nur mit Wasser und Natriumamalgam in der Wärme behandelt, so entsteht vorzugsweise Isohydrobenzoïn, dagegen bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine kalte wässerig-alkoholische Lösung von Bittermandelöl (auf 15 g $Є_7H_6Θ$ 180 g 3procentiges Amalgam) um so mehr Hydrobenzoïn, je concentrirter der angewandte Alkohol ist. Die Trennung beider Verbindungen ist äufserst schwierig, wenn sie in annähernd gleichen Mengen vorhanden sind, und gelingt nur durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem das Isohydrobenzoïn etwas leichter löslich ist. Das Hydrobenzoïn krystallisirt aus Wasser und Alkohol in wasserfreien seideglänzenden Blättchen, die sich in ca. 80 Th. siedendem Wasser und 400 Th. Wasser von 15° lösen und in Alkohol leicht löslich sind. Schmelzpunkt 132·5°. Das Isohydrobenzoïn krystallisirt aus Wasser in langen glänzenden Nadeln, die Krystallwasser enthalten, an der Luft aber äufserst rasch verwittern. Aus Alkohol krystallisirt es in gut ausgebildeten compacten hexagonalen Krystallen. Es löst sich in 80 Th. siedendem Wasser, in 526 Th. von 15°. In Alkohol ist es leicht löslich. Schmelz- Benzaldehyd.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 758. — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 83; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 244; Chem. Soc. J. [2] 9, 384; Bull. soc. chim. [2] 15, 257. — (3) Jahresber. f. 1862, 265.

Benzaldehyd. punkt 119·5⁰. Bei 8tägiger Behandlung seiner alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam wurde es nicht verändert. Beide Verbindungen lösen sich in Acetylchlorid unter Salzsäureentwickelung. Beim Verdunsten des Acetylchlorids in einem Luftstrom bei 30⁰ hinterliefs das Hydrobenzoïn nadelförmige, in Alkohol lösliche Krystalle $C_{14}H_{12}(OC_2H_3O)_2$ (Schmelzpunkt 127⁰ ?), das Isohydrobenzoïn dagegen ein zähes Oel, in welchem erst nach längerem Ueberleiten von Luft warzenförmige Krystalle entstanden. Auch im Vacuum blieb die ganze Masse klebrig und erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden compacte oder blätterige Krystalle erhalten, welche die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}(OC_2H_3O)_2$ besafsen, bei 117 bis 118⁰ schmolzen, sehr schwer wieder in den krystallinischen Zustand übergingen und deshalb bei abermaligem Erhitzen in der Regel einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigten. Dieser Körper scheint identisch zu sein mit dem von Limpricht und Schwanert(1) aus Stilbenbromid erhaltenen Essigäther. Während Hydrobenzoïn, wie schon Zinin fand, durch kalt gehaltene rauchende Salpetersäure in Benzoïn übergeht, liefert Isohydrobenzoïn bei gleicher Behandlung ein Oel, das sich auf der Oberfläche der zuerst entstehenden Lösung ansammelt; beim Eingiefsen in Wasser scheidet sich eine halbflüssige zähe gelbe Masse ab, aus welcher auf keine Weise eine gut charakterisirte und zur Analyse geeignete Verbindung abgeschieden werden konnte. Bringt man 1 Mol. Hydrobenzoïn oder Isohydrobenzoïn mit 2¼ Mol. Phosphorsuperchlorid zusammen, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei ganz gelindem Erwärmen eine ziemlich heftige Reaction statt. In beiden Fällen blieben nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids krystallinische Massen zurück, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol oder besser aus Toluol umkrystallisirt wurden.

(1) Jahresber. f. 1867, 675.

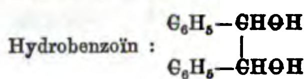
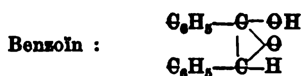
Bei den beiden auf diese Weise erhaltenen Verbindungen konnte selbst durch sehr sorgfältige Vergleichung keinerlei Verschiedenheit wahrgenommen werden. Beide waren in Alkohol, selbst in siedendem, äufserst schwierig löslich, krystallisirten aus Toluol in farblosen bei 184° schmelzenden Nadeln und hatten die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}Cl_2$.

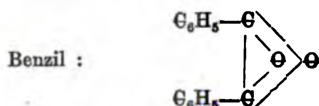
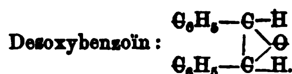
Um Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution der Körper aus der Benzoïnreihe (Benzilsäure, Desoxybenzoïn, Hydrobenzoïn, Benzil, Stilben) zu gewinnen, hat Th. Zincke (1) Stilben, Benzoïn und Benzil der Oxydation unterworfen. — *Stilben* liefert bei Einwirkung von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure (1 Th. $K_2Cr_2O_7$, 1½ Th. $H_2SO_4$, 4½ Th. $H_2O$) Bittermandelöl und Benzoësäure, wie schon Limpricht und Schwanert (2) fanden. Die Bildung des Bittermandelöles erklärt sich leicht bei Annahme der Formel $C_6H_5$-CH = CH-$C_6H_5$ für das Stilben. Wird *Benzoïn* in einer Retorte mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. $H_2SO_4$ und 4 bis 5 Th. $H_2O$) zum Sieden erhitzt und läfst man nun Kaliumdichromatlösung in kleinen Quantitäten zufliefsen, so destillirt sofort Bittermandelöl über und kann das Benzoïn auf diese Weise ziemlich vollständig in Bittermandelöl und Benzoësäure übergeführt werden. Aehnlich wie Kaliumdichromat und verdünnte Schwefelsäure wirkt eine Lösung von Kaliumpermanganat, während verdünnte Salpetersäure und Arsensäure ohne Wirkung sind. *Benzil* wird schwieriger durch das oben erwähnte Oxydationsgemisch angegriffen, geht aber doch bei längerem Kochen damit glatt in Benzoësäure über. — Es geht daraus hervor, dafs Benzil resp. Benzoïn und Benzilsäure nicht in dem allgemein angenommenen einfachen Verhältnifs stehen; Benzoïn und Benzil können nicht Aldehyd und Anhydrid der Benzilsäure sein. Zincke

Benzoïnreihe, Constitution.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 836; Chem. Centr. 1871, 798. — (2) Jahresber. f. 1867, 672.

ist der Ansicht, dafs die folgenden Formeln am besten den bekannten Thatsachen entsprechen :

Hydrobenzoïn :  Benzoïn : 

Benzil :  Desoxybenzoïn : 

Bezüglich der weiteren Erörterungen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Benzoïn. H. Limpricht und H. Schwanert (1) theilten eine Untersuchung über *Benzoïn* mit. — Jena und Limpricht (2) haben früher gefunden, dafs Benzoïn bei Behandlung mit weingeistigem Kali nicht in Benzilsäure übergeht. Die kleine, bei Ihren Versuchen erhaltene Menge von Benzilsäure schrieben sie einer Verunreinigung des angewandten Benzoïns mit etwas Benzil zu. Limpricht und Schwanert finden nun, dafs beim Behandeln von reinem Benzoïn mit weingeistigem Kali *bei Luftzutritt* etwas Benzil entsteht. Vollzieht sich aber die Einwirkung in zugeschmolzenen Röhren, so erhält man kein Benzil und nur so viel Benzilsäure, als der in den Röhren vorhandenen Luft entspricht. Wird das Reactionsproduct mit Wasser versetzt und die von dem entstehenden Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, so entsteht eine Fällung, die aus Benzoësäure, Benzilsäure (3 bis 4 g aus 200 g Benzoïn), und einer dritten Verbindung besteht, die schon von Jena (3) erhalten und Tolanalkohol genannt wurde. Limpricht und Schwanert nennen diese Verbindung *Aethyldibenzoïn*; Sie fanden, dafs sie nicht, wie Jena angab, der Formel $C_{14}H_{12}O_2$, sondern

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 335; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 371; Zeitschr. Chem. 1871, 502; Bull. soc. chim. [2] **15**, 260; Chem. Soc. J. [2] **9**, 536. — (2) Jahresber. f. 1870, 578. — (3) Jahresber. f. 1869, 599; f. 1870, 578.

der Formel $C_{30}H_{26}O_4 = \left.\begin{matrix}(C_2H_5)O.C(C_6H_5)_2.CO \\ HO.C(C_6H_5)_2.CO\end{matrix}\right\}$ entspricht. Benzoïn.
Beim Auskochen der Fällung mit Wasser gehen Benzoësäure und Benzilsäure in Lösung, das Aethyldibenzoïn bleibt als Harz zurück, welches dann aus alkoholischer Lösung in schönen, bei 200° schmelzenden Krystallen anschiefst. Das Aethyldibenzoïn entsteht nicht aus dem Benzoïn, wenn dasselbe in geschlossenen Röhren mit weingeistigem Kali erhitzt wird; aus der wässerigen Lösung des so erhaltenen Productes fällt Salzsäure neben Benzoësäure und Spuren von Benzilsäure die nicht krystallisirende Aethylbenzylsäure $C_{14}H_{11}(C_2H_5)O_3$ (1). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid liefert das Aethyldibenzoïn das *Acetyläthyldibenzoïn* $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)O.C(C_6H_5)_2.CO \\ (C_2H_3O)O.C(C_6H_5)_2.CO\end{matrix}\right\}$ als bei 145° schmelzende Krystalle. — An diese Verbindungen reiht sich das *Oxylepiden* von Zinin (2) an, das sich auch nach Versuchen von Limpricht und Schwanert beim Erhitzen von Benzoïn mit verdünnter Schwefelsäure im Digerirkölbchen bildet:



$$2\,C_{14}H_{12}O_2 - 2\,H_2O = C_{28}H_{20}O_2.$$

Beim Erhitzen eines Gemenges von Oxylepiden und Benzoïn mit Wasser auf 150° entstehen Lepiden $C_{28}H_{20}O$ und Benzil, woraus es sich erklärt, warum Zinin bei der Einwirkung von Salzsäure auf Benzoïn diese beiden Körper, aber kein Oxylepiden erhielt.

Aldehyd der Naphtoësäure und der Isonaphtoësäure.

J. Battershall (3) hat den *Aldehyd der Naphtoësäure* $C_{10}H_7.CHO$ durch Destillation eines innigen Gemenges von naphtoës. und ameisens. Calcium dargestellt. Die Reaction verläuft wenig glatt. Erst bei sehr hoher Temperatur wird das Gemenge breiartig und es destillirt eine braune, in der Vorlage theilweise erstarrende Flüssigkeit über. Zur Abscheidung des Aldehyds und namentlich

(1) Jahresber. f. 1870, 581. — (2) Jahresber. f. 1867, 416. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 292; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 631; Chem. Soc. J. [2] 9, 1057; Bull. soc. chim. [2] 16, 337.

Aldehyd der Naphtoësäure und der Isonaphtoësäure.

zur Trennung desselben von dem in grofser Menge in dem Destillat enthaltenen Naphtalin wurde das Product entweder direct für sich oder unter Zusatz von Aether anhaltend mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligs. Natrium geschüttelt, die entstehende feste Verbindung abgeprefst und so lange mit Aether gewaschen, bis dieser nichts mehr aufnahm. Daraus läfst sich der reine Aldehyd durch Destillation mit verdünnter Sodalösung gewinnen. Er geht dabei mit den Wasserdämpfen als farbloses dickflüssiges Liquidum von eigenthümlichem schwachem Geruch über. Er färbt sich an der Luft oder unter Wasser allmälig bräunlich, ist schwerer als Wasser und siedet bei 280°, wobei ein kleiner Theil in hochsiedende Condensationsproducte übergeht. Bei Behandlung einer Lösung desselben in schwachem Alkohol mit Natriumamalgam entstehen braune, unkrystallinische, schwer zu reinigende Producte. — Aus *Isonaphtoësäure* wurde auf analoge Weise ein Aldehyd erhalten, der dem beschriebenen in seinen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich ist.

Salpeters. Campher.

J. Kachler (1) theilte eine Untersuchung mit über *salpeters. Campher* (2). Oxydirt man Campher mit Salpetersäure vom spec. Gew. = 1·37 und fängt die Destillationsproducte in einer Vorlage auf, so sammelt sich in dieser aufser der grünblau gefärbten Salpetersäure salpetersaurer Campher $2(\Theta_{10}H_{16}\Theta).N_2\Theta_5$ als darauf schwimmende Flüssigkeit an. Giefst man die davon getrennte Säure immer wieder in die Retorte zurück, so erhält man schliefslich etwa 20 Proc. des angewandten Camphers an salpeters. Campher, während gleichzeitig die Ausbeute an Camphersäure auf 24 Proc. des angewandten Camphers herabsinkt. Der durch Einleiten eines Stromes von trockener Kohlen-

(1) Ann. Chem. Pharm. **159**, 281; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **62**, 125; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 380; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 498; Chem. Centr. 1871, 405; Bull. soc. chim. [2] **15**, 279; Chem. Soc. J. [2] **9**, 560. — (2) Vgl. Gmelin, Handb. d. Chem. **7**, 322.

säure oder Luft von Stickstoffoxyden befreite salpeters. Campher ist eine völlig farblose ölige Flüssigkeit von campherartigem, etwas säuerlichem Geruch. Beim Erhitzen in einer Retorte geht Anfangs ein kleiner Theil unverändert über, der gröſsere jedoch wird unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt und es destillirt etwas gefärbter Campher über. Mit Wasser gesteht er sofort zu einem Brei von Campher. Eben so wird er schnell zersetzt, wenn Metalle, Metalloxyde, Ammoniak, Anilin, Phenol u. s. w. darauf einwirken. Dabei wird der Campher abgeschieden und die Salpetersäure wirkt in ihrer Weise weiter auf diese Substanzen ein. Starker Alkohol und Aether lösen ihn unverändert. Beim Sättigen mit Salzsäuregas wird der salpeters. Campher gelb und beim Erwärmen tritt der Geruch des Chlors auf; in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100⁰ erwärmt wird auch in diesem Fall der gröſste Theil des Camphers ausgeschieden, ein kleiner so verändert, daſs die Ausscheidung gelb gefärbt ist. Mit Potasche kann er geschüttelt werden, ohne sich zu verändern. Rauchende Salpetersäure löst ihn in der Hitze und giebt weiterhin die übrigen Oxydationsproducte des Camphers. Rauchende Schwefelsäure löst ihn mit tiefbrauner Farbe unter starker Erhitzung und Entbindung rother Dämpfe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein dickliches braunschwarzes Oel von pfeffermünzähnlichem Geruch aus. Die dunkelbraune Lösung in englischer Schwefelsäure läſst auf Wasserzusatz stark gefärbten Campher fallen. Der salpeters. Campher löst Campher auf und verdickt sich damit. — Bezüglich der Camphoronsäure und der Oxycamphoronsäure vgl. diesen Bericht : Säuren, aromatische.

Salpeters. Campher.

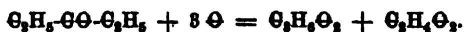
A. Popoff (1) hat eine Untersuchung über die

Oxydation der Acetone.

(1) Ann. Chem. Pharm. **161**, 285; die Mittheilung über Methyl- und Aethylphenylaceton findet sich auch in : Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 720; im Ausz. Chem. Soc. J. [2] **9**, 1057; Chem. Centr. 1871, 693; Bull. soc. chim. [2] **16**, 297.

Oxydation der Acetone.

*Oxydation der Acetone* mitgetheilt. — *Diäthylaceton* $C_2H_5$-$CO$-$C_2H_5$ (1) wurde erhalten durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Propionylchlorid, Ueberführen des rectificirten Productes in die Natriumdisulfitverbindung und Zersetzen derselben mit Potaschelösung. Bei der Darstellung der Natriumdisulfitverbindung ist es unerläfslich, eine möglichst concentrirte Lösung von Natriumdisulfit und möglichst getrocknetes Aceton zu verwenden. Sie scheidet sich, besonders beim Erkalten, in langen feinen Nadeln aus, die sich leicht in Wasser lösen, wobei jedoch eine theilweise Zersetzung in Aceton und Natriumdisulfit eintritt. Bei gelindem Erwärmen der wässerigen Lösung wird sie völlig zersetzt. Der Siedepunkt des Diäthylacetons liegt bei 100 bis 102°; spec. Gew. bei 17·5° = 0·815. Es ist in Wasser weniger löslich als das Methyläthylaceton. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure liefert es Propionsäure und Essigsäure :

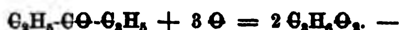


$$C_2H_5\text{-}CO\text{-}C_2H_5 + 3\,O = C_3H_6O_2 + C_2H_4O_2.$$

*Aethylpropylaceton* $C_2H_5$-$CO$-$C_3H_7$ (2) stellte Popoff durch Einwirkung von 1 Mol. Butyrylchlorid (aus Gährungsbuttersäure) auf 2 Mol. Zinkäthyl (nicht umgekehrt) dar. Selbst bei anhaltendem Umschütteln mit einer Lösung von Natriumdisulfit bildet dieses Aceton bei gewöhnlicher Temperatur keine krystallinische Verbindung, beim Erkalten eines warmen Gemisches erhält man dagegen schuppenartige Krystalle. Werden diese von der Mutterlauge getrennt und zwischen Fliefspapier ausgeprefst, so bleiben sie auch bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, läfst man sie aber mit der Mutterlauge stehen, so gehen sie wieder in Lösung. Diese Verbindung löst sich leicht in Wasser, zerfällt aber dabei gröfstentheils in ihre Componenten. Das mit Kaliumcarbonatlösung daraus abge-

(1) Jahresber. f. 1851, 487; f. 1860, 313; f. 1866, 311. — (2) Jahresber. f. 1865, 461.

schiedene Aethylpropylaceton siedet zwischen 122 und 125⁰; spec. Gew. bei 17·5⁰ = 0·818. Bei der Oxydation derselben entstand (neben Kohlensäure) (1) Propionsäure : Oxydation der Acetone.



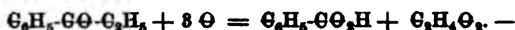
$$C_2H_5\text{-}CO\text{-}C_3H_5 + 3\,O = 2\,C_3H_6O_2. —$$

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Zinkmethyl bei Anwesenheit von Benzol dargestelltes *Methylphenylaceton* (Siedepunkt 199 bis 200⁰) lieferte bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzoësäure, Kohlensäure und Wasser :



$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_3 + 3\,O = C_6H_5\text{-}CO_2H + CO_2 + H_2O. —$$

*Aethylphenylaceton* (2), dargestellt durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Zinkmethyl bei Gegenwart von Benzol, kochte bei 208 bis 112⁰, besafs einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, war in Wasser unlöslich und leichter als dieses. Mit Natriumdisulfit gab es wie das Methylphenylaceton keine krystallinische Verbindung. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure ging es in Benzoësäure und Essigsäure über :



$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}C_2H_5 + 3\,O = C_6H_5\text{-}CO_2H + C_2H_4O_2. —$$

Aus diesen Thatsachen, aus Seinen (3) früheren Versuchen und aus hierhergehörigen Beobachtungen von Wanklyn (4), Erlenmeyer und Wanklyn (5), Schorlemmer (6), Giesecke (7), Grimm (8) leitet Popoff folgende bei der Oxydation der Acetone geltende Regeln ab : 1) das Carbonyl und eines der mit ihm verbundenen Kohlenstoffatome sind stets der Oxydation zuerst ausgesetzt. Es erfolgt Spaltung zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen

(1) Es wurde durch Versuche constatirt, dafs unter den Bedingungen, unter welchen das Aceton oxydirt wurde, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure unverändert blieben. Das Chromsäuregemisch bestand aus 3 Th. $K_2Cr_2O_7$, 1 Th. $H_2SO_4$ und 10 Th. $H_2O$; es wurde eine Stunde lang erhitzt. — (2) Jahresber. f. 1860, 313. — (3) Jahresber. f. 1865, 314; f. 1867, 399. — (4) Jahresber. f. 1866, 312. — (5) Jahresber. f. 1868, 523. — (6) Jahresber. f. 1869, 368; vgl. auch diesen Bericht S. 367. — (7) Jahresber. f. 1870, 620. — (8) Dieser Bericht S. 534.

Oxydation der Acetone. und da das Carbonyl mit dem anderen Alkoholradical vereinigt bleibt, so entsteht in allen Fällen wenigstens eine fette Säure. 2) Erfolgt die Spaltung zwischen dem Carbonyl und einem primären Alkoholradical, so wird auch aus diesem letzteren durch Oxydation eine fette Säure gebildet, oder wenn es Methyl war Kohlensäure. Findet die Spaltung neben einem secundären Alkoholradical statt, so geht dieses zunächst in ein Aceton über, welches sich dann nach den Gesetzen der Oxydation der Acetone weiter verändert. Trifft die erste Oxydation aufser dem Carbonyl ein tertiäres Alkoholradical, so liefert auch dieses, indem sich eines der drei in ihm enthaltenen Alkoholradicale unter Oxydation und Bildung einer fetten Säure (oder bei Methyl Kohlensäure) loslöst, ein Aceton, das seinerseits wieder weiter oxydirt wird. 3) Sind die beiden mit dem Carbonyl verbundenen Kohlenstoffatome ungleich hydrogenisirt, wie diefs bei den „unsymmetrischen" (1) Acetonen der Fall ist, so wird stets das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom gleichzeitig mit dem Carbonyl durch Oxydation angegriffen und die Spaltung erfolgt an dieser Stelle. 4) Wenn die beiden mit dem Carbonyl vereinigten Kohlenstoffatome an Wasserstoffgehalt gleich, die beiden Alkoholradicale also von gleicher Ordnung aber dabei nicht von gleicher Gröfse sind, so wird mit dem Carbonyl derjenige Kohlenstoff oxydirt, der dem gröfseren Alkoholradical angehört. Das Carbonyl bleibt dann stets mit dem kleineren Alkoholradical vereinigt. 5) Acetone, welche zwei Alkoholradicale von gleicher Ordnung, gleicher Gröfse, aber ungleicher innerer Constitution enthalten, werden voraussichtlich so zerfallen,

(1) Symmetrisch nennt Popoff solche Acetone, in denen zwei Alkoholradicale gleicher Ordnung (zwei primäre, secundäre oder tertiäre) enthalten sind, es sind also die beiden dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome gleich hydrogenisirt. In unsymmetrischen Acetonen sind diese beiden Kohlenstoffatome ungleich hydrogenisirt; die beiden Alkoholradicale sind nicht gleicher Ordnung.

dafs mit dem Carbonyl sich dasjenige Alkoholradical zuerst oxydirt, bei welchem der weniger hydrogenisirte Kohlenstoff dem Carbonyl am nächsten steht. 6) Sind die beiden mit dem Carbonyl vereinigten Alkoholradicale in jeder Hinsicht gleich, so wird das eine für sich oxydirt, während das andere mit dem Carbonyl vereinigt eine fette Säure bildet. — Bei allen Oxydationen der Acetone kommt es wesentlich auf die Beständigkeit der einzelnen Alkoholradicale an, namentlich auf den Widerstand, welchen sie oxydirenden Agentien entgegensetzen. Das leichter oxydirbare Alkoholradical wird stets unter Oxydation vom Carbonyl losgelöst. Da das Phenyl oxydirenden Einflüssen gegenüber beständiger ist als selbst Methyl, so erklärt sich hiernach auch die scheinbare Ausnahme, welche die aromatischen Acetone zeigen. Oxydation der Acetone.

F. Grimm (1) weist darauf hin, dafs unter den bekannten Acetonen nur diejenigen sich mit Alkalidisulfiten verbinden, bei welchen eines der beiden Alkoholradicale Methyl ist, welchen also die allgemeine Formel $CH_3$-$CO$-$(C_nH_{2n+1})$ zukommt. Acetone gegen Alkalidisulfite.

J. E. Reynolds (2) theilte eine Untersuchung mit über eine *neue Gruppe von Colloïdsubstanzen, welche Quecksilber und gewisse Glieder der Reihe der Fettsäureacetone enthalten*. Zur Darstellung der Verbindung $[(CH_3)_2CO]_3Hg_3O_3$ löst man einerseits 40 g reines Quecksilberchlorid in ca. 500 cbcm heifsem Wasser, andererseits 29 g Kalihydrat in ca. 300 cbcm Wasser, bringt darauf 15 bis 20 cbcm Aceton in einen geräumigen Ballon, verdünnt mit 250 cbcm Wasser, setzt ungefähr 150 cbcm der Kalilösung hinzu und giefst dann 250 cbcm der erkalteten Quecksilberlösung allmälig in die Mischung. Anfänglich erfolgt die Wieder- Acetone gegen Quecksilberoxyd.

(1) In der S. 532 angeführten Abhandlung. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 19, 481; im Ausz. Chem. News 23, 217; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 483 (Corresp.); Zeitschr. Chem. 1871, 254; Sill. Am. J. [3] 2, 202; Bull. soc. chim. [2] 15, 226; Chem. Soc. J. [2] 9, 561.

Acetone gegen Quecksilberoxyd.

auflösung des zuerst gefällten Quecksilberoxyds nur langsam, wenn die Mischung kalt ist, später erfolgt sie rasch beim Umschütteln. Man giebt nun von Neuem 150 cbcm Kalilauge zu und darauf den Rest der Quecksilberchloridlösung. Man filtrirt die meist etwas trübe Flüssigkeit, bringt sie in einen Dialysator und läfst gegen eine grofse Menge von Wasser, das so lange erneuert wird, bis es sich frei von Chlorkalium zeigt, diffundiren. Wird die Flüssigkeit im Dialysator vorsichtig zur Trockne gebracht oder durch verdünnte Essigsäure gefällt und der gelatinöse rasch ausgewaschene Niederschlag getrocknet, so erhält man die Acetonquecksilberoxydverbindung $[(ЄH_3)_2ЄΘ]_2Hg_3Θ_3$ als harzige Masse. Das Trocknen geschieht zuerst im Vacuum über Schwefelsäure, zuletzt bei 100°. Die Lösung dieses Körpers, in der wohl ein Hydrat vorhanden ist, reagirt neutral. Enthält sie nur 5 Proc. der wasserfreien Verbindung und ist sie ganz rein, so bleibt sie 12 bis 14 Tage vollkommen klar, verdickt sich dann und gesteht zuletzt zu einer festen Gallerte. In wenigen Secunden erfolgt diefs durch Erhitzen oder auf Zusatz einer sehr kleinen Menge von Säuren, Alkalien, neutralen Salzen und gewissen unlöslichen Substanzen, wie kohlens. Calcium, Thonerde u. s. w. Eine 8procentige Lösung gelatinirt schon nach wenigen Stunden. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff entsteht Schwefelquecksilber und Aceton. Auch bei Digestion mit Salzsäure (weniger leicht durch verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure) tritt eine analoge Zersetzung ein. Bei gewöhnlicher Temperatur fällen Kupfer, Zink und Eisen kein Quecksilber aus. Wird die trockene Verbindung vorsichtig erhitzt, so destillirt Aceton über und bei erhöhter Temperatur folgen Quecksilber und empyreumatisch riechende Producte. Bei raschem Erhitzen destillirt Quecksilber über und wenig einer Flüssigkeit, die den Geruch nach Methylquecksilber besitzt, während Kohlensäure und andere Gase entweichen. — Mit *Propion* und *Butyron* werden die analogen Verbindungen $[(Є_2H_5)_2ЄΘ]_2Hg_3Θ_3$ und

$[(C_3H_5)_2CO]_3Hg_3O_3$ erhalten. Versuche mit Valeron gaben keine bestimmten Resultate. — Das Verhalten des Acetons gegen Quecksilberoxyd läfst sich zu seiner Nachweisung benutzen.

W. Kriwaxin (1) behandelte genau in der von Fittig (2) angegebenen Weise *Aceton* mit Chlor und fractionirte das Product nach dem Waschen und Entwässern. Ein constant bei 120° siedendes Product, wie Fittig angiebt, konnte nicht erhalten werden. Fraction 120 bis 125° enthielt 37·2 Proc. Chlor, Fraction 125 bis 130° enthielt 34·3 Proc. Chlor und Fraction 130 bis 135° enthielt 29·86 Proc. Chlor, während sich für Dichloraceton 55·9 Proc. Chlor berechnen. Der Versuch wurde mit Aceton, welches aus der Disulfitverbindung abgeschieden war, mit demselben Resultate wiederholt. Dabei waren die Chlorproducte nicht gewaschen, sondern nach Borsche und Fittig (3) am Rückflufskühler gekocht worden. Es bildet sich demnach bei Einwirkung von Chlor auf Aceton kein Dichloraceton und ist das gegen 120° siedende Product unreines Monochloraceton. Die höher siedenden Producte werden stets kohlenstoffreicher und chlorärmer, vielleicht durch Bildung von Condensationsproducten des Acetons und Monochloracetons (4). Beim Destilliren des nicht gewaschenen Productes bildete sich eine ansehnliche Menge von Wasser, obgleich völlig trockene Präparate angewendet wurden. Phoron und Mesityloxyd konnten nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Wurden die höher siedenden Antheile, nach Baeyer (4), mit alkoholischem Kali behandelt und dann mit Wasser gefällt, so wurde wesentlich bei 150 bis 160° siedendes chlorhaltiges Oel erhalten, dessen Geruch an den der niederen Condensationsproducte des Acetons erinnerte. Diese Versuche erklären,

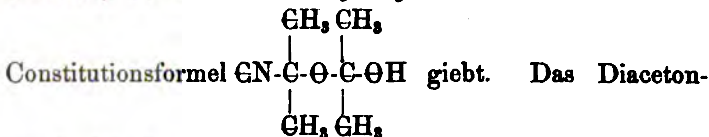
Aceton gegen Chlor.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 265; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 566. — (2) Jahresber. f. 1859, 345. — (3) Jahresber. f. 1865, 318. — (4) Baeyer, Jahresber. f. 1866, 308.

warum Bender (1) aus sog. Dichloraceton mit Kaliumdisulfit Acetonsulfosäure erhielt, aber keine chlorhaltige Säure und keine Disulfosäure.

Diacetoncyanhydrin.

F. Urech (2) hat durch Ueberschichten von Cyankalium mit Aceton und Versetzen mit wässeriger oder Einleiten von gasförmiger Salzsäure eine Verbindung $C_7H_{13}NO_2$ erhalten, die Er *Diacetoncyanhydrin* nennt und ihr die




cyanhydrin krystallisirt leicht, schmilzt bei 135°, sublimirt in glänzenden dünnen Nadeln und zersetzt sich auf Zusatz von Salzsäure in Chlorammonium, Aceton und $\alpha$-Oxyisobuttersäure, weshalb bei der Darstellung desselben stets überschüssiges Cyankalium vorhanden sein mufs. Die Verbindung mit Chlorcalcium $C_7H_{13}NO_2 + CaCl_2 + 4H_2O$ krystallisirt leicht in grofsen Nadeln.

Chlor- und Cyanacetone.

L. Glutz und E. Fischer (3) haben in einer vorläufigen Notiz Versuche über Chlor- und Cyanacetone mitgetheilt. — Das beim Einleiten von Chlor in reines trockenes Aceton entstehende *Monochloraceton* $CH_2Cl\text{-}CO\text{-}CH_3$ ist eine bei 119 bis 120° siedende, stechend riechende und ätzende Flüssigkeit. Es ist identisch mit dem elektrolytisch dargestellten Monochloraceton. Mit Jodkalium liefert es *Monojodaceton* als schwere ölige, nicht destillirbare Flüssigkeit, welche nach längerem Stehen gallertartig erstarrt. In Uebereinstimmung mit Fittig (4) und im Widerspruch mit Kriwaxin (5) finden Glutz und Fischer, dafs beim Einleiten von Chlor bis zur Sättigung in Aceton, das

(1) Jahresber. f. 1870, 781. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 526; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 468; Bull. soc. chim. [2] **16**, 290. — (3) J. pr. Chem. [2] **4**, 52; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 567; Bull. soc. chim. [2] **16**, 298. — (4) Jahresber. f. 1859, 345. — (5) Dieser Bericht S. 529.

zuletzt im Wasserbade erhitzt wird, *Dichloraceton* gebildet wird, das bei 119 bis 120° siedet. Hierbei scheint vorzugsweise das *unsymmetrische Dichloraceton* $CHCl_2\text{-}CO\text{-}CH_3$ gebildet zu werden; ob in dem höher siedenden Product das symmetrische Dichloraceton vorhanden ist, konnte nicht mit Gewifsheit nachgewiesen werden. Ein Versuch, die Ausbeute an Dichloraceton dadurch zu vergröfsern, dafs mit Wasser gemengtes Aceton mit Chlor behandelt wurde, hatte das entgegengesetzte Resultat zur Folge. Das erhaltene Product siedet gröfstentheils von 130 bis 190° und lieferten die höher siedenden Theile mit Wasser krystallisirbare Verbindungen. Durch Oxydation des symmetrisch constituirten, bei 174° siedenden Dichlorhydrins mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure entsteht das *symmetrische Dichloraceton* $CH_2Cl\text{-}CO\text{-}CH_2Cl$. Die Ausbeute beträgt 50 bis 60 Proc. der berechneten. Es siedet bei 170 bis 171°, besitzt einen stechenden Geruch und bewirkt auf die Haut gebracht heftige Entzündung. Es ist schwerer als Wasser und löst sich beträchtlich darin auf. Mit einer concentrirten Lösung von Natriumdisulfit giebt es sofort eine gut krystallisirende Verbindung. Mit Jodkalium und mit Schwefelcyankalium entstehen daraus leicht und schön krystallisirende Verbindungen. Die beiden isomeren Dichloracetone liefern bei Einwirkung von Cyankalium zwei isomere Körper von der Zusammensetzung $C_7H_9Cl_4O_2N$: Chlor- und Cyanacetone.

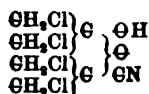


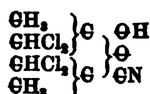
$$2\,C_3H_4Cl_2O + KCN + H_2O = C_7H_9Cl_4O_2N + KOH.$$

Während das Dichloraceton vom Siedep. 119 bis 120° beim Zusammenbringen mit einer wässerigen Lösung von Cyankalium sofort eine compacte Masse von *Isotetrachlordiacetoncyanhydrin* liefert, das beim Umkrystallisiren aus Wasser sich in weifsen Krystallbüscheln ausscheidet, giebt das Dichloraceton vom Siedepunkt 170° bei gleicher Behandlung eine braune schmierige Flüssigkeit, die sich allmälig schwärzt. Wird aber zu zerriebenem Cyankalium eine

Lösung des Dichloracetons in nicht von Wasser befreitem Aether zugebracht, so enthält der Aether nach wenigen Minuten das *Tetrachlordiacetoncyanhydrin,* das durch Verdunsten des Aethers und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Es unterscheidet sich von der Isoverbindung durch seine Unlöslichkeit in Wasser. Diese beiden Verbindungen reihen sich an das Diacetoncyanhydrin von Urech (s. o.) in folgender Weise an :


Diacetoncyanhydrin


Tetradiacetoncyanhydrin


Isotetradiacetoncyanhydrin.

Destillationsproducte eines Gemenges von butters. u. essigs. Calcium.

F. Grimm (1) machte Mittheilung über die bei der trockenen Destillation eines Gemenges gleicher Moleküle von buttersaurem und essigsaurem Calcium entstehenden Producte. Beim Erhitzen des Gemenges destillirte eine braun gefärbte Flüssigkeit über und es entwichen Gase, unter denen Propylen vorhanden war. Das Destillat ging zwischen 60 und 320° über ohne irgendwie einen constanten Siedepunkt zu zeigen. Die bei abermaliger Rectification zwischen 85 und 120° siedende Portion wurde mit Natriumdisulfitlösung geschüttelt, die erhaltenen Krystalle mit Natriumcarbonat zersetzt, und da das so abgeschiedene Product sich immer noch nicht durch fractionirte Destillation reinigen liefs, wurde es wieder in die Natriumdisulfitverbindung übergeführt und diese wieder mit Natriumcarbonat zersetzt. Durch Fractioniren des entwässerten Productes wurde constant bei 99 bis 101° siedendes *Propylmethylaceton* $C_3H_7$-$CO$-$CH_3$ erhalten. Dieses ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von acetonartigem, aber weit weniger penetrantem Geruch.

(1) Ann. Chem. Pharm. **157**, 249; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 173; Chem. Centr. 1871, 471; Chem. Soc. J. [2] **9**, 385; Bull. soc. chim. [2] **15**, 233.

Spec. Gew. bei 18·5° = 0·8078. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser. Es verändert sich nicht bei längerem Stehen mit Kaliumcarbonat an der Luft und reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht. Mit Alkalidisulfiten liefert es gut krystallisirbare Verbindungen, die an trockener Luft beständig sind, aber schon durch kochendes Wasser zersetzt werden; die Natriumverbindung entspricht der Formel $C_5H_9NaO$, $SO_3 + 1^1/_2 H_2O$. Mit diesem Aceton stimmt Frankland und Duppa's (1) äthylirtes Aceton in allen Eigenschaften überein; wahrscheinlich sind auch damit identisch das Propion von Limpricht und v. Uslar (2) und das Butyrylmethylür von Friedel (3), obgleich für die letzteren zwei Verbindungen die Siedepunkte zu 110 und 111° angegeben wurden. Durch Behandlung des Propylmethylacetons mit Wasserstoff im status nascendi erhielt Grimm einen secundären Amylalkohol (4). — Aus den niedriger siedenden Producten der trockenen Destillation des Gemenges von butters. und essigs. Calcium wurde, nach *vollständigem* Entwässern, durch fractionirte Destillation zwischen 77 und 79° siedendes *Aethylmethylaceton* $C_2H_5$-$CO$-$CH_3$ (5) abgeschieden, aber es konnte daraus nicht das Propylal (Siedepunkt 66°) von Limpricht und v. Uslar (6) erhalten werden. Es zeigte sich jedoch, dafs ein geringer Wassergehalt den Siedepunkt des Gemisches so verändert, dafs ein grofser Theil zwischen 65 und 66° übergeht; ebenso dafs wasserhaltiges Dimethylaceton erst über 60° siedet. Grimm vermuthet daher, dafs Limpricht und v. Uslar's Propylal ein noch Wasser enthaltendes Gemenge von Dimethylaceton und Aethylmethylaceton gewesen sei, zumal da die von Lim-

Destillationsproducte eines Gemenges von butters. u. essigs. Calcium.

(1) Jahresber. f. 1865, 307. — (2) Jahresber. f. 1855, 510. — (3) Jahresber. f. 1858, 295. — (4) Dieser Bericht S. 419. — (5) Jahresber. f. 1859, 340; f. 1860, 312; f. 1867, 399. — (6) Jahresber. f. 1855, 509.

pricht und v. Uslar für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt gefundenen Zahlen von den für das Propylal $C_3H_6O$ berechneten ziemlich bedeutend abweichen. Das Aethylmethylaceton lieferte bei der Oxydation Essigsäure. Spec. Gew. bei 15·3° = 0·8063. — Aufser den genannten Körpern enthielt das Rohproduct noch Dimethylaceton und Dipropylaceton. Das Dipropylaceton (Butyron) gab weder beim Schütteln mit einer concentrirten Lösung von Natrium- oder Ammoniumdisulfit, noch bei längerem Stehen damit in der Kälte eine Alkalidisulfitverbindung.

Caprinon. *Caprinon (Dinonylketon)* $C_9H_{19}$-$CO$-$C_9H_{19}$ erhielt F. Grimm (1) sowohl bei der trockenen Destillation von caprins. Calcium, als auch als Nebenproduct bei der Darstellung des Methylnonylketons (2). Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es perlmutterglänzende weifse, sich wie Cholesterin anfühlende Krystallblättchen, welche leichter wie Wasser und darin unlöslich sind. Es schmilzt bei 58° und erstarrt bei 56°. Der Siedepunkt, der nicht genau bestimmt werden konnte, liegt über 350°. Es destillirt zum grofsen Theil unzersetzt. Bei mehrstündigem Kochen mit einem Gemisch von 8 Th. Kaliumdichromat, 3 Th. Schwefelsäure und 10 Th. Wasser wird es nicht merklich verändert. Während verdünnte Salpetersäure es kaum angreift, wirkt concentrirte beim Erhitzen sehr heftig ein.

Acetophenon gegen Brom. Läfst man, nach A. Emmerling und C. Engler (3), bei gewöhnlicher Temperatur gleiche Moleküle von Brom und Acetophenon aufeinander einwirken und behandelt das Reactionsproduct mit verdünntem Alkohol, so löst sich *Acetobromphenon* $C_6H_4Br$-$CO$-$CH_3$ auf, während *Bromacetophenon* $C_6H_5$-$CO$-$CH_2Br$ als syrupartige Masse ungelöst zurückbleibt, die erst nach längerem Stehen fest wird. —

(1) In der bei „Caprinsäure" angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1870, 620. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 148; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 194; Zeitschr. Chem. 1871, 346; Chem. Soc. J. [2] 9, 258; Bull. soc. chim. [2] 16, 272.

Das *Acetobromphenon* krystallisirt aus der Lösung in verdünntem Alkohol beim langsamen Verdunsten derselben in blätterigen farblosen Krystallen. Schmelzpunkt 50°. Es hat einen stechenden Geruch und wirkt auf die Augen heftig reizend. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether und wird von Wasser, in dem es sich nicht löst, auch in der Siedehitze nicht merklich angegriffen. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure geht es in Brombenzoësäure über. — Das *Bromacetophenon*, das in seiner Constitution dem Chloracetylbenzol Graebe's(1) entspricht, liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure Brom und Benzoësäure. Ein Versuch, es durch Einwirkung von Bromdämpfen auf siedendes Acetophenon rein zu erhalten, ergab kein glattes Resultat. Die Einwirkung war sehr heftig und zu weit gehend; es traten dabei beträchtliche Mengen von Wasser auf. Acetophenon gegen Brom.

Th. Zincke (2) erhielt bei der Oxydation des Benzylbenzols (3) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure ein *Benzophenon*, welches mit dem bekannten Benzophenon chemisch identisch ist, aber in seinen physikalischen Eigenschaften davon abweicht. Es bildet grofse, wasserhelle, glasglänzende Krystalle, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen und in ihrem Habitus Kalkspathspaltungsstücken gleichen. Es schmilzt bei 26 bis 26·5°, destillirt unzersetzt bei 300°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, löst sich leicht in Alkohol und in Aether und verbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels als öliger Rückstand, welcher nach einiger Zeit oder bei Berührung mit einem Krystall erstarrt. Dasselbe Benzophenon schied sich aus einem zwischen 298 und 303° siedenden Destillationsproducte aus benzoës. und essigs. Calcium nach mehrwöchentlichem Benzophenon.

(1) Dieser Bericht S. 370. — (2) Ann. Chem. Pharm. **159**, 377; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 576; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] **16**, 319; Chem. Soc. J. [2] **9**, 832. — (3) Dieser Bericht S. 436.

Benzophenon. Stehen in bis zu einem halben Quadratzoll grofsen Krystallen aus, welche von besonderer Schönheit aus der zwischen 303 und 308° siedenden Fraction durch Hineinlegen eines kleinen Krystalles erhalten wurden. Die Krystalle dieser monoklinen Modification des Benzophenons waren nach 2 bis 3 Monaten trübe und milchig geworden und die noch nicht veränderten erlitten diese Umwandlung beim Berühren, oder gelindem Erwärmen. Sie schmolzen jetzt bei 48 bis 49° und hatten die sonstigen Eigenschaften des bekannten rhombischen Benzophenons angenommen. Eben so verwandelt sich die geschmolzene monokline Modification beim Hineinwerfen eines rhombischen Benzophenonkrystalles in die rhombische Modification, indem in wenigen Augenblicken das Ganze erstarrt. In umgekehrter Weise jedoch gelingt es nicht, das rhombische Benzophenon in das monokline zu verwandeln. Die Bildung des monoklinen Benzophenons scheint Folge einer hohen Temperatur zu sein, aber auch die Bildung durch Oxydation hat scheinbar Einflufs, wenigstens wurden aus Diphenylessigsäure beim Kochen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure nach dem Erkalten Krystalle von monoklinem Benzophenon erhalten. — *Methylbenzophenon* $C_{14}H_{12}O = C_6H_5-CO-C_6H_4-CH_3$ erhielt Zincke gelegentlich der Darstellung der Benzoylbenzoësäure (1) durch Oxydation von Benzyltoluol mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure. Es bildet sich in gröfserer Menge, wenn man das Oxydationsgemisch nur kürzere Zeit einwirken läfst, ist aber dann mit schwer davon zu trennendem Benzyltoluol gemengt, weshalb man besser die Oxydation länger fortsetzt. Das Product wird durch Ausziehen mit Natronlauge von der Benzoylbenzoësäure befreit, darauf der Rückstand in Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ der Aether verdunstet und das zurückbleibende Oel fractionirt. Das Methylbenzophenon ist

Methylbenzophenon.

(1) Dieser Bericht : „aromatische Säuren“.

farblos, riecht schwach aromatisch, ist schwerer als Wasser, darin unlöslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Siedepunkt 307 bis 312°. Es erstarrt nicht in niederer Temperatur und wird nur dickflüssiger. Mit Chromsäuregemisch erhitzt liefert es Benzoylbenzoësäure. Salpetersäure von 1·5 spec. Gew. verwandelt es in ein Gemenge von Nitroproducten.

E. Carstanjen (1) hat die bei der Oxydation von Thymol entstehenden Producte untersucht und gefunden, dafs die von Lallemand (2) denselben beigelegten Formeln falsch sind und dafs sie als chinonartige Abkömmlinge des Thymocymols $C_{10}H_{14}$ (3) aufzufassen sind. Chinonartige Derivate des Thymols.

| Lallemand | | | Carstanjen | |
|---|---|---|---|---|
| Thymoïl | $C_{12}H_{16}O_2$ | ist | Thymochinon | $C_{10}H_{12}(O_2)''$ |
| Thymoïlol | $C_{12}H_{18}O_2$ | „ | Hydrothymochinon | $C_{10}H_{12}(OH)_2$ |
| Thymeïd | $C_{24}H_{24}O_4$ | „ | Thymochinhydron | $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{12}(O_2)'' \\ C_{10}H_{12}(OH)_2 \end{matrix}\right\}$ |

*Thymochinon* erhielt Carstanjen durch Destilliren einer Lösung von Thymolschwefelsäure mit Schwefelsäure und Braunstein (4). Die vom wässerigen Destillat, das in den meisten Fällen etwas Ameisensäure enthält, getrennte gelbe Krystallmasse wird durch Destillation für sich gereinigt. Weniger empfiehlt es sich, die Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aetheralkohol zu bewerkstelligen, da hierbei Braunfärbung der Krystalle eintritt und das Thymochinon in feuchtem Zustande sich leicht zu verändern scheint; getrocknet ist es dagegen in hohem Grade beständig und verändert sich nicht am Licht. Die Ausbeute beträgt bis 35 Proc. Als Rückstand bei der Darstellung

(1) J. pr. Chem. [2] **3**, 50; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 457; Ann. chim. phys. [4] **22**, 378; Bull. soc. chim. [2] **16**, 150. — (2) Jahresber. f. 1854, 592; f. 1856, 621. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 456. — (4) Es wurden 40 g Thymol mit 60 g Schwefelsäure auf 50 bis 60° erhitzt, die dabei gebildete Thymolsulfosäure (Jahresber. f. 1869, 468) wurde in der 6- bis 8fachen Menge heifsen Wassers gelöst und diese durch ein genäfstes Filter filtrirte Lösung mit 40 g Schwefelsäure und überschüssigem Braunstein destillirt.

Chinonartige Derivate des Thymols.

des Thymochinons bleibt in der Retorte eine ziemlich starke Schicht einer dunkelgelbbraunen, zähflüssigen Materie, welche auf der Lösung des schwefels. Mangans schwimmt. In reinem Wasser ist dieselbe für sich ziemlich leicht löslich und aus der braunen Lösung setzen sich nach einiger Zeit goldgelbe Krystallflitter ab. Das Thymochinon schmilzt bei 45·5°, stöfst bei weiterem Erhitzen bald gelbe Dämpfe aus und siedet endlich gegen 200° unzersetzt. Es ist in Alkohol und Aether, selbst in kaltem, leicht löslich. Es riecht durchdringend und eigenthümlich aromatisch, aber nicht dem Jod ähnlich, wie Lallemand angiebt. Durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Salpetersäure konnte kein Nitroproduct erhalten werden. Das hieraus mittelst schwefliger Säure dargestellte *Hydrothymochinon* wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, in dem es ziemlich löslich ist, vollkommen rein erhalten; man setzt zweckmäfsig dem Wasser etwas schweflige Säure zu. Schmelzpunkt 139·5°. — Durch Vermischen der weingeistigen Lösungen von Thymochinon und Hydrothymochinon und Verdunstenlassen wurde das *Thymochinhydron* erhalten. — Beim Erhitzen von 2 Mol. Brom mit Thymochinon unter Wasser entsteht ein Gemenge von Mono- und Dibromthymochinon. Die Lösung des Productes in heifsem Alkohol setzt beim Erkalten *Dibromthymochinon* $\Theta_{10}H_{10}Br_2(\Theta_2'')$ reichlich in glänzenden hellgelben Blättchen ab, die nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Alkohol rein sind. Es schmilzt bei 73·5° zu einer hellgelben Flüssigkeit. Dem directen Lichte ausgesetzt färbt es sich allmälig röthlich. Schweflige Säure verändert es nicht; Zinn und Salzsäure führen es in Hydrothymochinon über. Beim Erhitzen mit saurem schwefligs. Natrium auf 130° scheiden sich gelblichweifse nadelförmige Krystalle einer Thymochinonsulfosäure aus. Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Dibromthymochinon und Anilin, Abpressen der sich beim Eindampfen abscheidenden braun gefärbten Krystalle und Lösen derselben in heifsem Alkohol

Chinonartige Derivate des Thymols.

erhält man eine purpurviolett gefärbte Flüssigkeit, die sich beim Abkühlen mit sehr lebhaft glänzenden dünnen Blättchen von derselben Farbe erfüllt. Diese Verbindung ist wahrscheinlich *Dianilidothymochinon* $C_{10}H_{10}(C_6H_5NH_2)_2(\Theta_2'')$; sie ist in kaltem Alkohol schwer, in heifsem leicht löslich. Erwärmte Kalilauge löst Dibromthymochinon zu einer braunrothen Flüssigkeit, aus der Säuren braungelbe Flocken von *Dioxythymochinon* $C_{10}H_{10}(H\Theta)_2(\Theta_2'')$ abscheiden. Diese lösen sich leicht in warmem Alkohol und beim Verdampfen erhält man Krystalle, welche schwer von anhängendem Harz zu trennen sind. Beim Sublimiren werden sie fast vollständig zerstört, man erhält nur eine Spur eines in feinen Nadeln krystallisirenden Sublimates. Aus der blaurothen Lösung der Verbindung in Alkalien fällen Säuren orangegelbe Flocken. Durch Erhitzen mit Eisenchlorid und Erkalten der Lösung erhält man hellgelbe Krystallflitter von *Thymodichinon* $C_{10}H_{10}(\Theta_2'')(\Theta_2'')$. — Beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlaugen von der Darstellung des Dibromthymochinons krystallisirt *Monobromthymochinon* $C_{10}H_{11}Br(\Theta_2'')$ in gut ausgebildeten gelben langen Nadeln; es konnte nicht frei von Dibromthymochinon erhalten werden. Durch Auflösen in erwärmter wässeriger Kalilauge geht es in *Oxythymochinon* $C_{10}H_{11}(H\Theta)(\Theta_2)''$ über, das aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren als gelbes flockiges Pulver gefällt wird. Dieselbe Verbindung entsteht beim Erwärmen einer Lösung von salzs. Diamidothymol $C_{10}H_{11}(H\Theta)(NH_2)_2 . 2\,HCl$ mit Platinchlorid. Man erhält sie leicht durch Destilliren des salzs. Diamidothymols mit Eisenchlorid im Wasserdampfstrom. Zwischenproducte, wie sie Grabe und Ludwig (1) bei gleicher Behandlung des Diamidonaphtols beobachteten, wurden nicht erhalten; die Umsetzung ist fast quantitativ. In heifsem Alkohol ist das Oxythymochinon leicht löslich und krystallisirt daraus

(1) Jahresber. f. 1870, 564.

Chinonartige Derivate des Thymols.

in regelmäſsigen rhombischen Tafeln; aus Aether, worin es sehr leicht löslich ist, erhält man in die Länge gezogene Krystalle mit gekrümmten Kanten. Es sublimirt in scharlachrothen diamantglänzenden Krystallen, welche durch Aneinanderreihung der verzerrten rhombischen Tafeln bald lange Spieſse, bald breite Tafeln bilden. Schmelzpunkt 187⁰ (uncorrigirt). In caustischen Alkalien und wässerigem Ammoniak löst es sich mit satt purpurrother Farbe zu sehr löslichen, schwer rein zu erhaltenden Verbindungen. Säuren fällen es aus dieser Lösung unverändert; essigs. Blei und salpeters. Silber geben damit braunrothe unlösliche Niederschläge. Acetylchlorid wirkt auf Oxythymochinon nicht ein, Jodäthyl liefert damit beim Erwärmen auf 100⁰ *Aethoxythymochinon* $\Theta_{10}H_{11}(\Theta_2H_5\Theta)(\Theta_2'')$, das in goldgelben Blättchen sublimirt. Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Anilin und Oxythymochinon färbt sich die Flüssigkeit sofort dunkelpurpurbraun und erhält man durch Sublimation des Abdampfrückstandes blauviolette, in Alkohol sehr lösliche Nadeln von lebhaftem Metallglanz, die bei 200⁰ schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Oxythymochinon mit purpurrother Farbe auf und wird daraus durch Wasser scheinbar unverändert gefällt; aus der längere Zeit erwärmten Lösung in Schwefelsäure dagegen fällt Wasser einen grünlichbraunen flockigen, von der ursprünglichen Substanz verschiedenen Körper. Erwärmte Salpetersäure löst Oxythymochinon unter starker Gasentwickelung; die blaſsgelbe Lösung enthält keine Oxalsäure und keinen durch Wasser daraus fällbaren Körper. Schweflige Säure wirkt auf Oxythymochinon nicht ein, aber Zinn und concentrirte Salzsäure lösen es beim Erwärmen zu einer farblosen Flüssigkeit, welche *Oxythymohydrochinon* $\Theta_{10}H_{11}(\Theta H)_3$ enthält. Die nach der Entfernung des Zinns mittelst Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung färbt sich an der Luft sofort gelb und setzt nach einiger Zeit Krystalle von Oxythymochinon ab. Beim Eindampfen derselben in einem

Kohlensäurestrom hinterbleibt eine fast weifse, schwach gelblich gefärbte, in Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse, die sich an der Luft sofort oxydirt. Das Oxythymoïl von Lallemand ist verschieden von dem Oxythymochinon. — Bezüglich der Bemerkungen von Carstanjen über die Constitution des Thymols und seiner chinonartigen Derivate müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

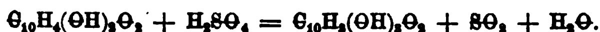
A. A. de Aguiar und Al. G. Bayer (1) haben nachgewiesen, dafs das *Naphtazarin* (2) aus dem α-Dinitronaphtalin (Schmelzpunkt 214°) entsteht. Zur Darstellung des Naphtazarins wird in die auf 200° erhitzte Schwefelsäure alles Dinitronaphtalin und dann in kleinen Portionen Zinkstaub eingetragen, worauf die Temperatur noch etwa 20 Minuten lang constant erhalten wird. Man läfst erkalten, trägt in kochendes Wasser ein, filtrirt nach 48stündigem Stehen, trennt das auf dem Filter bleibende Naphtazarin durch Lösen in wässeriger Kalilauge von unangegriffenem Dinitronaphtalin und fällt es mit verdünnter Schwefelsäure aus. So dargestellt enthält es noch den von Liebermann erwähnten schwarzen Körper. Da beim Sublimiren des rohen Naphtazarins ein grofser Theil verkohlt, so löst man besser in erwärmtem Eisessig, filtrirt von dem dabei zurückbleibenden schwarzen Körper und destillirt bei einer 100° wenig übersteigenden Temperatur ab. Man erhält es so als krystallinische metallisch glänzende Masse. Läfst man bei der Darstellung des Naphtazarins das Zink weg, so erzielt man dasselbe Resultat. Es ist dabei nicht nöthig, wie Persoz (3) angiebt, die Temperatur höher als 200° zu steigern, aber es mufs dann etwa dreimal so lange erhitzt werden als bei Anwendung von Zink. Beim Erhitzen von 4 g Dinitronaphtalin mit Schwe-

Dioxynaphtochinon (Naphtazarin).

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 251 u. 438; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 459 u. 538; Bull. soc. chim. [2] 15, 280; Chem. Centr. 1871, 340. — (2) Jahresber. f. 1861, 955 und f. 1870, 567. — (3) Jahresber. f. 1861, 957.

Dioxynaphtochinon. (Naphtazarin).

felsäure auf 200° bis zur völligen Umwandlung in Naphtazarin wurden 450 cbcm Gas erhalten, das in 100 Vol. enthielt : 86·45 Proc. $SO_2$, 7·01 N und 6·54 $CO$. Der bei der Darstellung des Naphtazarins stets auftretende schwarze Körper wurde von A g u i a r und B a y e r näher untersucht. Zur Darstellung desselben wird das bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Dinitronaphtalin entstehende Product in Wasser eingetragen und der schwärzliche Niederschlag von der blauvioletten Flüssigkeit abfiltrirt. Dieser wird öfters mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser ausgekocht, wobei viel Ammoniak in Lösung geht, darauf in Natronlauge gelöst, die filtrirte Lösung mit Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag mit heifsem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Der Analyse nach ist er *Trioxynaphtochinon* $C_{10}H_3(OH)_3O_2$. Derselbe Körper entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtazarin :



$$C_{10}H_4(OH)_2O_2 + H_2SO_4 = C_{10}H_3(OH)_3O_2 + SO_2 + H_2O.$$

Getrocknet zeigt das Trioxynaphtochinon einen röthlich metallischen Glanz, ist unsublimirbar, löst sich in Alkalien mit schmutzig blauvioletter Farbe, färbt heifses Wasser schwach röthlich und ist in heifsem Eisessig-Alkohol etwas löslicher. Mit Zinkstaub liefert es Naphtalin. Bei einer Operation, welche jedenfalls zu weit geführt wurde, resultirte, auf dieselbe Art gereinigt, ein Körper, der in seinen Eigenschaften wenig von dem beschriebenen abwich und sich durch die Analyse als ein Gemenge von Tri- und *Tetraoxynaphtochinon* charakterisirte. — In der erwähnten blauen Flüssigkeit, aus der sich beim Kochen Naphtazarin ausscheidet, geht die Bildung desselben auch in der Kälte schon langsam vor sich, indem die Farbe in Roth übergeht. Die blaue Lösung enthält jedenfalls noch kein fertiges Naphtazarin; es ist nur wenig Ammoniak darin vorhanden, nach dem Kochen dagegen ziemlich viel. Entzieht man derselben die Schwefelsäure durch kohlens. Baryum, so

erhält man eine blauviolette neutrale Flüssigkeit, die nach Entfernung des kohlens. Salzes Baryt enthält. Beim Ansäuern bleibt sie blau, beim Erhitzen wird sie roth, indem Ammoniak gebildet wird und dann Naphtazarin nachweisbar ist. Aus der angesäuerten barythaltigen oder selbst aus der ursprünglichen blauvioletten Flüssigkeit scheidet sich beim Stehen eine zweite Verbindung ab, welche sich sowohl durch die violette Farbe ihrer Lösungen, als auch durch anderweitiges Verhalten von dem letztgenannten Körper unterscheidet. Sie giebt unter Ammoniakabspaltung ebenfalls Naphtazarin, doch geht diese Umwandlung etwas schwieriger vor sich. Das nach Roussin'schem Procefs dargestellte Naphtazarin enthält in der Regel eine gewisse Menge dieser Verbindung. Beim Erhitzen verkohlt sie gröfstentheils.

Durch mehrstündiges Erhitzen von Anthrachinon mit 2 Mol. Phosphorsuperchlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 190 bis 200° und Umkrystallisiren der auf Zusatz von Wasser entstehenden Fällung erhielten C. Graebe und C. Liebermann (1) gelbe Nadeln, die sich unzersetzt sublimiren liefsen, durch wässerige oder alkoholische Kalilauge sich nicht veränderten und sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Benzol lösten. Der Analyse nach waren sie *Trichloranthracen*, dem noch eine chlorreichere Verbindung beigemengt war. Bei zwei anderen Versuchen wurden bei der Analyse Zahlen erhalten, die sich den für *Tetrachloranthracen* berechneten sehr nähern. Die Bildung des Trichloranthracens erklärt sich durch die Gleichungen: Anthrachinon gegen $PCl_5$.



$$C_{14}H_8(O_2)'' + 2\,PCl_5 = C_{14}H_8Cl_2 + Cl_2 + 2\,POCl_3$$



$$C_{14}H_8Cl_2 + Cl_2 = C_{14}H_7Cl_3 + HCl.$$

R. Böttger und Th. Petersen (2) machten Mittheilung über *α-Dinitroanthrachinon* (3). Während Anthra- α-Dinitroanthrachinon.

(1) Ann. Chem. Pharm. **160**, 125. — (2) In der in diesem Bericht unter „Amine" angeführten Abhandlung. — (3) Jahresber. f. 1870, 774; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1870, 905.

α-Dinitroanthrachinon.

chinon von Salpetersäure allein nicht angegriffen wird, wird es durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure leicht nitrirt. Das dabei entstehende α-Dinitroanthrachinon fällt aus seiner salpeterschwefelsauren Auflösung durch Eingiefsen in Wasser in gelblichweifsen Flocken aus, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Benzol schwer, noch schwerer in Aether löslich sind; aus diesen Lösungsmitteln wird es in kleinen monoklinen, körnigen, beinahe farblosen Kryställchen erhalten. Bei etwa 252° backt es zu einer braunen Masse zusammen, woraus in höherer Temperatur allmälig, aber unter theilweiser Verkohlung des Rückstandes, gelbe bis bräunliche, nadelförmige, oft kreuzförmig oder schwalbenschwanzartig verwachsene, auch wohl sägenförmig aneinander gereihte Krystalle von ähnlichen Formen wie die aus Lösungsmitteln erhaltenen sublimiren. Bei Behandlung mit schmelzendem Aetzkali liefert es reichlich Alizarin. — Wird eine Lösung von 1 Th. α-Dinitroanthrachinon in 18 Th. Schwefelsäure erwärmt, so entsteht ein Farbstoff $C_{14}H_8N_2O_4$. Bei ungefähr 200° beginnt eine mäfsige Entwickelung von schwefliger Säure, indem die zuerst braungelbe Flüssigkeit tief braunroth wird. Bei zu heftiger Reaction entfernt man die Wärmequelle und erwärmt darauf wieder langsam weiter, bis die Entwickelung der schwefligen Säure aufgehört hat. Die Masse wird sodann in kaltes Wasser geschüttet, die gefällten ausgewaschenen Flocken werden wiederholt in verdünntem Ammoniak gelöst, durch Säure wieder ausgefällt und durch Lösen in Alkohol und langsames Verdampfen desselben gereinigt. Derselbe Farbstoff entsteht auch bei Behandlung von Anthrachinon mit einem Uebermafs von concentrirter Schwefelsäure und wenig Salpetersäure (16 bis 18 Th. $H_2SO_4$ und 1 Th. $HNO_3$ von 1·50 spec. Gew.). Er löst sich wenig mit pfirsichblüthrother Farbe in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, schwerer in Benzol mit prachtvoll rothvioletter Farbe und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln beim

langsamen Verdunsten krystallinisch-körnig violettroth, beim schnelleren Verdampfen, namentlich aus Weingeist, in violettbraunen metallglänzenden Krusten ab. Concentrirte Essigsäure löst ihn mit schön fuchsinrother Farbe. Baumwolle wird dadurch auch ohne Beize violettroth gefärbt. Beim Erhitzen schmilzt er zu einer violettrothen Flüssigkeit, aber nur ein kleiner Theil sublimirt krystallinisch, das Meiste verkohlt dabei. Beim Schmelzen mit Aetzkali entwickelt sich Ammoniak; die Masse bleibt lange violettblau, doch konnte die Bildung von Alizarin nicht constatirt werden. Bei Behandlung mit Zink und Schwefelsäure tritt allmälig Entfärbung und Zersetzung ein. — C. Liebermann (1) bemerkt bezüglich des bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Dinitroanthrachinon entstehenden Farbstoffes, dessen Bildung Er schon früher erwähnte, dafs er beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in ein lockeres Aggregat dunkler Krystallnadeln übergeht, die in diesem Zustande obwohl unter bedeutender Verkohlung in metallgrünglänzenden, dem Naphtazarin gleichenden Nadeln sublimiren. Sie enthalten Stickstoff, jedoch nicht in bedeutender Menge. Der Dampf dieser Verbindung besitzt die Farbe des Dampfes von Indigo. α-Dinitroanthrachinon.

*Oxyanthrachinon* $C_{14}H_7(\Theta_2)\Theta H$, das zuerst von Glaser und Caro als Nebenproduct bei der Alizarinfabrikation beobachtet wurde, entsteht nach C. Graebe und C. Liebermann (2) als erstes Product bei der Einwirkung von Kali auf Anthrachinonmonosulfosäure (3) oder Monobromanthrachinon. Zur Trennung von beigemengtem Alizarin kocht man mit Baryum-, Blei- oder Calciumcarbonat und fällt es aus dem Filtrat mit einer Säure. Durch nochmalige Wiederholung dieser Operation und Oxyanthrachinon.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 230. — (2) Ann. Chem. Pharm. **160**, 141; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 108. — (3) Vgl. diesen Bericht bei Anthrachinonsulfosäuren.

Oxyanthrachinon.

Sublimiren der Fällung erhält man es in schönen citronengelben Blättchen, durch Krystallisiren aus Alkohol und Aether in feinen gelben Nadeln. Löst sich kaum in kaltem, wenig in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether. Gegen Basen und Carbonate verhält es sich wie Alizarin. Aus der braunrothen Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird es durch Wasser unverändert gefällt. Gebeizte Baumwolle läfst sich damit nicht färben. Beim Erhitzen mit Kali liefert es Alizarin, mit Zinkstaub Anthracen. Das *Baryumsalz* $(C_{14}H_7(\Theta_2)\Theta)_2Ba + H_2\Theta$ bildet mikroskopische gelbe Nadeln, die nicht sehr reichlich in Wasser löslich, in Alkohol dagegen unlöslich sind. In käuflichem Krappextract konnte Oxyanthrachinon nicht nachgewiesen werden.

---

Säuren der Fettreihe. Monochloride zweibasischer Säuren.

L. Henry (1) machte Mittheilung über *Monochloride zweibasischer Säuren*. Da bei Einwirkung von 1 Mol. Phosphorsuperchlorid auf 1 Mol. einer zweibasischen Säure, z. B. Bernsteinsäure, das entsprechende Anhydrid entsteht, so verwandte Henry zur Darstellung der Monochloride die Salze der Monoätherderivate der zweibasischen Säuren und stellte so durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid oder Phosphoroxychlorid auf ätheroxals. Kalium das *Aetheroxalsäurechlorid (Aethyloxy-Oxalylchlorid)* $C_2\Theta_2{}^{Cl}_{\Theta C_2H_5}$ dar. Man versetzt zweckmäfsig trockenes ätheroxals. Kalium unter Umschütteln mit Phosphoroxychlorid in geringem

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 598; Compt. rend. **73**, 39; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 599; Chem. Centr. 1871, 482 u. 642; Bull. soc. chim. [2] **16**, 101.

Ueberschufs, erhitzt die trocken bleibende Masse nach Beendigung der energischen Reaction im Oelbade und rectificirt das Destillat. Es ist eine farblose, klare, bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch, die ohne Zersetzung bei 140° siedet. Spec. Gew. bei 16° = 1·2160; Dampfdichte = 4·68 (berechnet 4·71). Raucht stark an der Luft, zersetzt sich rasch mit Wasser und erzeugt mit Alkohol augenblicklich Oxalsäureäthyläther. Ammoniak und Amine wirken sehr heftig ein; mit Ammoniak in alkoholischer Lösung erhält man *Oxaminsäure-äthyläther* $C_2O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{OC_2H_5}$, mit Anilin festen, krystallinischen *Phenyloxaminsäure-äthyläther* $C_2O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_6H_5}{OC_2H_5}$. — In analoger Weise stellte Henry das (nicht näher beschriebene) *Aetherbernsteinsäurechlorid* $C_4H_4O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OC_2H_5}$ dar.

**Producte der sauren Gährung der Weizenkleie.**

A. Freund (1) theilte eine Untersuchung über die bei der sauren Gährung (2) von Weizenkleie entstehenden Producte mit. Er fand, dafs die Gährung der Weizenkleie eine Milchsäuregährung ist und dafs dabei von flüchtigen Säuren, aufser *Ameisensäure*, nur *Essig-*, *Butter-* und *Capronsäure* entstehen, hingegen keine *Propion-* und *Valeriansäure*. Es beruht demnach die Angabe Keller's (3), wonach hierbei vorzugsweise Propionsäure entstehen soll, auf einem Irrthum (4).

**Acetyljodid gegen Silber und Kupfer.**

J. Wislicenus (5) machte Mittheilung über zum Theil gemeinschaftlich mit Ponomareff ausgeführte Versuche über die *Einwirkung von Silber- und Kupferstaub auf Acetyljodid.* Silberstaub reagirt im höchsten Grade

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 224; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 306; Chem. Soc. J. [2] 9, 545. — (2) Als Ferment wurde dabei gegerbtes oder ungegerbtes Leder verwendet. Das Gährungsgemisch enthielt Kreidepulver. — (3) Jahresber. f. 1850, 396. — (4) Vgl. Forster, Jahresber. f. 1852, 498. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 525; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 570; Chem. Centr. 1871, 467; Bull. soc. chim. [2] 16, 286.

energisch auf Acetyljodid, so dafs die dabei stattfindende Wärmeentbindung genügt, um das Reactionsproduct überzudestilliren. Dieses ist nach nochmaliger Behandlung mit Silberstaub frei von Jod und besteht vorwiegend aus Essigsäure und Essigsäureanhydrid; es enthält aufserdem stets geringe Mengen eines heftig riechenden Körpers, der sich mit der Zeit unter Abscheidung einer braunschwarzen Masse zersetzt. Bei Anwendung von Kupferstaub, der auf Acetyljodid unter wesentlich geringerer Wärmeentbindung einwirkt, oder bei Ausführung der Versuche in einer Atmosphäre von Kohlensäure wurden dieselben Producte erhalten. Die Metallrückstände enthielten ziemlich viel organische Substanzen, die sehr arm an Sauerstoff waren und im Vergleiche zum Kohlenstoff auch weniger Wasserstoff enthielten als das Acetyljodid. Ein Theil des bei der Entjodung entstehenden Acetyls zersetzt sich also wahrscheinlich unter Abgabe von Wasser, das mit dem Acetyljodid Essigsäure und deren Anhydrid liefert.

Essigsäure.

E. Linnemann (1) fand den Siedepunkt der durch fractionirte Destillation sorgfältig gereinigten *Essigsäure* zu 118·10° (corrigirt und auf 760 mm Druck reducirt). Spec. Gew. bei 20° = 1·0026. Begann bei 16·5° theilweise zu schmelzen.

Verbindungen von essigs. Natrium mit Wasser.

E. Zettnow (2) untersuchte einige Verbindungen von essigs. Natrium mit Wasser. Reines essigs. Natrium $C_2H_3\Theta_2 . Na + 3 H_2\Theta$ wird bei 59° zu einer halbflüssigen Masse, die bei 77 bis 78° völlig geschmolzen ist und bei 120° zu kochen beginnt. Läfst man die Flüssigkeit einige Secunden lang kochen, verschliefst darauf den Kolben mit einem Baumwollpfropf, so beginnt, wenn die Flüssigkeit nur noch lauwarm ist, eine Krystallisation, während die Temperatur bis 45° steigt. Zettnow bestimmte den

(1) In der S. 40 angeführten Abhandlung. — (2) Pogg. Ann. **142**, 306; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 475; Chem. Centr. 1871, 227; Bull. soc. chim. [2] **16**, 105.

Wassergehalt dieser von der Mutterlauge durch Abtropfenlassen (1) möglichst befreiten Krystalle, welche bei einzelnen Versuchen wiederholt umgeschmolzen worden waren. Die Wasserbestimmungen ergaben von 18·12 bis 35·66 Proc. schwankende Zahlen.

Th. Kempf und H. Kolbe (2) machten Mittheilung über die bei der Elektrolyse einer concentrirten Lösung von essigs. Kalium (3) durch sechs Bunsen'schen Elemente entstehenden Producte. Das am + Pol auftretende Gas wurde über Chlorcalcium, dann durch eine mit Kältemischung umgebene Röhre, hierauf durch Kalilauge und zuletzt durch concentrirte Schwefelsäure geleitet. In der kalt gehaltenen Röhre condensirte sich ein Gemisch von Essigsäure-, Ameisensäure- und Kohlensäuremethyläther. Dem Dimethyl war noch Aethylen beigemischt, das in nicht unbeträchtlicher Menge unabsorbirt durch die Schwefelsäure hindurchging. Letztere war schliefslich dunkel gefärbt und enthielt eine Sulfosäure, wahrscheinlich Isäthionsäure. — Das *Dimethyl* zerlegt sich durch den Inductionsfunken unter Abscheidung von Kohle und Verdreifachung des Volums. Das gebildete Wasserstoffgas brannte hernach beim Anzünden mit deutlich leuchtender Flamme, vielleicht von kleinen Mengen gleichzeitig gebildetem Acetylengas herrührend. Essigs. Kalium, Elektrolyse.

A. Clermont (4) hat die Methode von Kolbe (5) zur Darstellung der *Trichloressigsäure* dahin modificirt, dafs Er Chloralhydrat mit dem dreifachen Gewicht rauchender Salpetersäure übergossen zunächst 3 bis 4 Tage lang Trichloressigsäure.

(1) Das Abtropfenlassen geschah im verschlossenen umgekehrten Kolben, da beim Wegnehmen des Pfropfens das Ganze sofort erstarrt. — (2) J. pr. Chem. [2] **4**, 46; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 545; Bull. soc. chim. [2] **16**, 272. — (3) Jahresber. f. 1849, 335. — (4) Compt. rend. **73**, 112; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 349; Bull. soc. chim. [2] **16**, 285; Chem. Centr. 1871, 534; Chem. Soc. J. [2] **9**, 812. — (5) Ann. Chem. Pharm. **54**, 184 u. Jahresber. f. 1870, 637.

dem directen Sonnenlicht aussetzt und dann destillirt. Die Trichloressigsäure siedet bei 195°, schmilzt bei 52·3° und erstarrt bei 44·8°. Aus 480 g Chloralhydrat wurden 300 g Trichloressigsäure erhalten. Durch Lösen der betreffenden Carbonate in überschüssiger Trichloressigsäure und Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhielt Clermont (1) die folgenden Salze : *Natriumsalz* $C_2Cl_3O_2 . Na + 3 H_2O$, gleicht dem essigsauren Natrium. *Baryumsalz* $(C_2Cl_3O_2)_2Ba + 6 H_2O$ bildet breite, sehr dünne Blättchen. *Strontiumsalz* $(C_2Cl_3O_2)_2Sr + 6 H_2O$, zu radialen Gruppen vereinigte Prismen. *Calciumsalz* $(C_2Cl_3O_2)_2Ca + 6 H_2O$, prismatische durchscheinende Nadeln.

Di- und Tribromessigsäure.

L. Schäffer (2) hat aus den bei der Fabrikation des Bromals auftretenden Nebenproducten *Dibromessigsäure* (3) isolirt. Der über 180° siedende Theil des Rohproductes wurde mit Wasser versetzt, die wässerige Lösung von dem sich ölig abscheidenden Tetrabromkohlenstoff getrennt, mit Baryumcarbonat neutralisirt und das so erhaltene rohe dibromessigs. Baryum durch Behandeln mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Daraus wurde die Säure durch Schwefelsäure abgeschieden. Die Dibromessigsäure bildet dicke weiſse krystallinische Massen, die sich nicht in ausgebildeten einzelnen Krystallen erhalten lassen, da die Säure erst nach Entfernung der letzten Spur des Lösungsmittels fest wird. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Sie riecht schwach nach Essigsäure und ihre Dämpfe reizen die Schleimhäute heftig. Unter geringer Zersetzung siedet sie bei 232 bis 234°. Die Beobachtungen bezüglich des Schmelzpunktes schwanken zwischen 45 bis 50°, da die Säure äuſserst rasch Wasser anzieht. Eine nicht vollkommen reine Säure erstarrt im Vacuum gar nicht, oder erst nach langer Zeit, fügt man

(1) Compt. rend. **73**, 501 ; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 580; Chem. Soc. J. [2] **9**, 1043. — (2) In der S. 513 angeführten Abhandlung. — (3) Jahresber. f. 1858, 285; f. 1870, 640.

Di- und Tribromessigsäure.

aber concentrirte Schwefelsäure zu, so krystallisirt sie in wenigen Minuten. Die Salze der Dibromessigsäure sind mit Ausnahme des Silber- und Quecksilberoxydulsalzes in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisiren leicht. Das *Kaliumsalz* $2\,C_2HBr_2O_2K + H_2O$ bildet grofse luftbeständige Säulen, das *Ammoniumsalz* weifse durchsichtige Prismen. Das *Baryumsalz* $(C_2HBr_2O_2)_2Ba + 4\,H_2O$ verwittert an der Luft sehr schnell und bildet grofse glänzende farblose Prismen. Das *Bleisalz* $(C_2HBr_2O_2)Pb$ krystallisirt in kleinen glänzenden weifsen, sternförmig gruppirten Nadeln. Das *Silbersalz* $C_2HBr_2O_2Ag$ bildet kleine nadelförmige weifse Krystalle, die sich am Licht schwärzen. Es verpufft beim Erhitzen unter Bildung von Bromsilber und zersetzt sich allmälig beim Aufbewahren. Beim Kochen mit Wasser scheidet es Bromsilber ab. Das *Quecksilberoxydulsalz* krystallisirt in kleinen weifsen glänzenden Blättchen, die sich beim Erwärmen mit Wasser wie das Silbersalz verhalten. Der *Aethyläther*, erhalten durch Kochen einer mit Schwefelsäure versetzten alkoholischen Lösung von Dibromessigsäure, ist eine farblose ölige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem, an Pfefferminzöl erinnerndem Geruch. Er siedet constant und unzersetzt bei 192°. Wird er mit alkoholischem Ammoniak gelinde erwärmt, so scheiden sich nach dem Erkalten lange zerbrechliche glänzende nadelförmige Krystalle von *Dibromacetamid* ab, die bei 156° schmelzen. — *Tribromessigsäure* (1) erhält man durch schwaches Erwärmen der Lösung von Bromal in rauchender Salpetersäure. Nach mehrstündigem Stehen ist die Reaction beendigt und bei einem nicht zu grofsen Ueberschufs von Salpetersäure scheidet sich die Tribromessigsäure in Blättchen aus, die von der Salpetersäure getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

(1) Jahresber. f. 1863, 323.

Di- und Tribromessigsäure.

Sie bildet tafelförmige durchsichtige farblose luftbeständige, stark glänzende Krystalle, die nach Messungen von P. Groth dem monoklinen System angehören. Comb.: ∞P.0P; vollkommen spaltbar nach —P∞. Nach approximativen Messungen ist die Neigung von ∞P : ∞P = 111°11′, ∞P : 0P = 109°54′, 0P : —P∞ = 107°42′. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und läfst sich aus den Lösungen in Krystallen erhalten. Die Dämpfe sind erstickend und riechen schwach nach Essigsäure. Sie schmilzt bei 130° und siedet unter Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff bei 245°. Die Salze der Tribromessigsäure sind bis auf das Silber- und das Quecksilberoxydulsalz in Wasser und Alkohol leicht löslich, werden aber in Lösungen schon durch gelindes Erwärmen in Bromoform und das betreffende Carbonat zerlegt und auch die freie Säure spaltet sich beim Erwärmen ihrer wässerigen oder alkoholischen Lösung in analoger Weise. *Natriumsalz* $2\,C_2Br_3O_2Na + 5\,H_2O$ : stark glänzende weifse Blätter. *Baryumsalz* $(C_2Br_3O_2)_2Ba + 3\,H_2O$ : glänzende tafelförmige dünne Krystalle. *Kupfersalz* : kleine bläulichgrüne leicht lösliche nadelförmige, in Warzen gruppirte Krystalle. *Bleisalz* $(C_2Br_3O_2)_2Pb$ : kleine compacte sternförmig gruppirte Nadeln. Das *Silbersalz* $C_2Br_3O_2Ag$ bildet kleine blätterige Krystalle; ist sehr unbeständig. Das *Quecksilberoxydulsalz* bildet kleine Blättchen und zersetzt sich feucht oder am Licht.

Cyanessigsäure, Elektrolyse.

G. E. Moore (1) hat Versuche über die *Elektrolyse der Cyanessigsäure* mitgetheilt. Bei Einwirkung eines Stromes von sechs Bunsen'schen Elementen auf eine concentrirte Lösung von reinem (2) cyanessigs. Kalium ent-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 519; im Ausz Zeitschr. Chem. 1871, 569; Chem. Centr. 1871, 467; Chem. Soc. J. [2] **9**, 701; Bull. soc. chim. [2] **16**, 105. — (2) Die Cyanessigsäure wurde durch fractionirte Krystallisation des Bleisalzes aus dem zuerst erhaltenen Gemische von Monochlor- und Cyanessigsäure gereinigt.

wickelten sich am + Pol Gase, die durch Kali bis auf einen kleinen Rest (wahrscheinlich Stickstoff) absorbirt wurden. Durch Ausschütteln der am + Pol befindlichen, stark sauer reagirenden Lösung mit Aether, Behandeln dieser ätherischen Lösung mit wässeriger Kalilauge und Verdunsten des Aethers wurde *Aethylencyanür* $C_2H_4(CN)_2$ erhalten :



$$2\,C_2H_3(CN)O_2 + H_2O = C_2H_4(CN)_2 + 2\,CO_2 + H_2O + H_2.$$

Schwefelätherderivate der Essigsäure.

In einem Artikel von C. W. Blomstrand (1): „Untersuchungen aus dem Laboratorium in Lund“ findet sich eine vorläufige Mittheilung über Schwefelätherderivate der Essigsäure: *Methyl-*, *Aethyl-*, *Phenylschwefelessigsäure* (oder Glycolsäure) $HO\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}S(CH_3)$ und $HO\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}S(C_6H_5)$. Diese Verbindungen sind gut charakterisirte Säuren, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder, wie die Phenylverbindung, fest und krystallisirbar sind. Die Kupfersalze krystallisiren besonders gut.

Glycolsäureäthyläther.

*Glycolsäureäthyläther* $C_2H_2(C_2H_5)_2O_3$ (2) erhält man, nach L. Henry (3), leicht, indem man eine Auflösung von Natriumalkoholat nach und nach zu Monochloressigsäure fügt und einige Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Wasser scheidet aus der vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirten Lösung nichts aus. Das bei der fractionirten Destillation bei 150° übergehende Product wird mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und darauf rectificirt. Spec. Gew. bei 150° = 0·9770.

Diglycolsäure (Glycolamidsäuren), Constitution.

Bezüglich der Bemerkungen von W. Heintz (4), H. Kolbe (5), Ad. Claus (6), S. Cannizzaro (7) über die Constitution der Diglycolsäure (8) und der Glycolamidsäuren müssen wir auf die Abhandlungen verweisen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 717. — (2) Jahresber. f. 1864, 865. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 706; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 660; Bull. soc. chim. [2] **16**, 295. — (4) J. pr. Chem. [2] **3**, 69 u. 120. — (5) J. pr. Chem. [2] **3**, 78. — (6) J. pr. Chem. [2] **3**, 123. — (7) Gazz. chim. ital. 1871, 407. — (8) Jahresber. f. 1870, 641.

Oxalsäureäther gegen Natriumamalgam.

A. Eghis (1) erhielt bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäureäther *Glycolsäure*, während Friedländer (2) früher angegeben hatte, dafs hierbei Glycolinsäure gebildet wird. Eghis führte die Reaction in der von Friedländer beschriebenen Weise aus, nur reinigte Er das zuletzt erhaltene Natriumsalz nicht wie Friedländer durch Umkrystallisiren aus 90procentigem Alkohol, sondern verwandelte es in das Calciumsalz. Dieses entsprach nach mehrmaligem Umkrystallisiren der Formel $(C_2H_3O_3)_2Ca + 4H_2O$, verlor über Schwefelsäure 1 Mol. $H_2O$, löste sich bei 12° in 111·19, bei 14° in 105·9, bei 16·5° in 91·8 Th. Wasser und lieferte mit Chlorcalcium die Verbindung $(C_2H_3O_3)_2Ca + CaCl_2 + 6H_2O$. Auch das Kupfersalz entsprach der Formel $(C_2H_3O_3)_2Cu$. Eghis bezweifelt nach Seinen Versuchen die Existenz der Glycolinsäure. — S. Friedländer (3) erwiedert darauf, dafs Er beim Studium dieser Reaction schon gefunden habe, dafs die Producte derselben sehr verschiedener Natur sein konnten, je nach der Zeit, während welcher man den Aether der Einwirkung des Natriumamalgams aussetzt und wahrscheinlich auch je nach der Höhe der Temperatur, welche man das Gemisch annehmen läfst. Friedländer behauptet die Richtigkeit Seiner früheren Angaben, indem Er auf die Uebereinstimmung der von Ihm aufgestellten Formeln mit den Analysen hinweist.

Propionsäure, Bildung.

E. Hagemann (4) hat durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kalium- oder Natriumäthylat *Propionsäure* erhalten. Es wurde so viel Kalium oder Natrium in absoluten Alkohol eingetragen, dafs die entstandene Lösung auf dem

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 580; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 595; Zeitschr. Chem. 1871, 576; Bull. soc. chim. [2] **16**, 293; Chem. Soc. J. [2] **9**, 820. — (2) Jahresber. f. 1864, 366. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 710; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 595; Chem. Soc. J. [2] **9**, 908. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 877; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 785.

Propionsäure.

Wasserbad noch flüssig blieb, und dann in den an einem Rückflufskühler befindlichen, im Wasserbad erhitzten Kolben trockenes Kohlenoxyd etwa 20 Stunden lang unter häufigem heftigem Schütteln eingeleitet. Das mit Wasser verdünnte Reactionsproduct wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und nach dem Eindampfen und Auskrystallisiren des gröfsten Theils der Sulfate die Mutterlauge mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt. In dem Destillat findet sich neben wenig Propionsäure noch Ameisensäure, herrührend von dem bei der Darstellung des Aethylats nicht vollständig auszuschliefsenden Wasser. Zur Darstellung der Propionsäure wurde entweder die Ameisensäure durch Behandlung mit Quecksilberoxyd zerstört, oder es wurden die trockenen Bleisalze durch Alkohol getrennt.

Ed. Linnemann (1) fand den Siedepunkt der reinen *Propionsäure* zu 140·71° (corrigirt und auf 760 mm Druck reducirt). Dieselbe war nach dem von Ihm (2) früher mitgetheilten Verfahren dargestellt und nach der von Ihm (3) beschriebenen Methode der fractionirten Destillation sorgfältig gereinigt. Spec. Gew. bei 19° = 0·9961. Aus Jodäthyl durch Behandlung mit Cyankalium u. s. w. dargestellte Säure hatte den corrigirten und reducirten Siedepunkt 140·67°. Sie ist nach allen Verhältnissen mit Wasser mischbar, optisch-inactiv und wird bei —21° nicht fest. Salze und auch glasige Phosphorsäure scheiden sie nicht aus ihrer wässerigen Lösung ab, sondern nur die concentrirte Säure kann durch Chlorcalcium theilweise entwässert werden. Dabei wird jedoch stets viel Salzsäure frei, indem Kalk in Lösung geht. Die trockene Säure zieht leicht Wasser an. Aus dieser reinen Säure wurden die folgenden Salze dargestellt : Das *Kalksalz* krystallisirt beim Stehen der concentrirten Lösung über Schwefelsäure in durch-

(1) In der S. 40 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1868, 482. — (3) Dieser Bericht S. 40.

Propionsäure. sichtigen Blättchen, die sich bei 17° in 1·87 Th. Wasser lösen und bei 100° getrocknet der Formel $(C_3H_5O_2)_2Ca + H_2O$ entsprechen. Das *Barytsalz* ist bei 100° wasserfrei und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in Schuppen, die sich bei 17° in 1·67 Th. Wasser lösen. Das *Silbersalz* krystallisirt je nach der Concentration aus kalter oder auch aus heifser Lösung bald in glänzenden Blättchen oder Blättern, bald in grofsen glänzenden breiten Nadeln. Diese sind zuweilen büschelförmig vereinigt, die einzelnen Krystalle solcher vereinigter Massen so klein, dafs sie warzenartig erscheinen oder die ganze Krystallisation einem Gerinnsel gleicht. In ganz reinem Zustande und wenn es in gröfseren Mengen krystallisirt treten meist breite glänzende Nadeln auf. Es löst sich bei 18° in 119 Th. Wasser und ist bei 100° wasserfrei. Das neutrale *Bleisalz* ist leicht löslich und bleibt beim Eintrocknen der wässerigen Lösung als Gummi zurück. Das sehr charakteristische basische Bleisalz bildet sich stets, wenn Propionsäure oder das neutrale Salz mit überschüssiger Bleiglätte und Wasser zusammengerieben und im Wasserbade zur Trockne gebracht wird. Wird der Rückstand mit kaltem Wasser übergossen und die filtrirte Lösung zum Sieden erhitzt oder kochend eingedampft, so scheidet es sich meist beim Rühren plötzlich fast vollständig ab, so dafs die Lösung zuweilen fast erstarrt. Ueber Schwefelsäure getrocknet entspricht es der Formel $3\{(C_3H_5O)_2Pb\} + 4PbO$. Es krystallisirt in Nadeln oder wird als Krystallpulver erhalten. Es löst sich in 8 bis 10 Th. Wasser von 14° bei längerem Stehen. Es eignet sich vortrefflich, um selbst kleine Mengen Propionsäure von Ameisensäure, Essigsäure und Acrylsäure zu trennen und die falsche Propionsäure, die Butteressigsäure, als solche zu erkennen. Man verdampft mit Bleioxyd und Wasser zur Trockne, zieht mit kaltem Wasser aus und fällt durch Erhitzen der Lösung das propions. Blei.

Propions. Ammonium; Propionsäureäthyläther.

Nach F. Sestini (1) bildet *propionsaures Ammonium* $C_3H_5(NH_4)O_2$ sehr lange zarte Prismen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen. Zerfliefst rasch an der Luft. Es verliert leicht die Hälfte seines Ammoniaks und verwandelt sich in saures Salz $C_3H_5(NH_4)O_2$, $C_3H_6O_2$. Diefs erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur bei längerem Stehen über Schwefelsäure, schneller beim Erhitzen, wo bei 130 bis 150° das saure Salz als Flüssigkeit überdestillirt, die beim Erkalten erstarrt. Dasselbe krystallisirt in sechsseitigen Blättern, schmilzt bei 45° und ist in Wasser wie in Alkohol löslich. — Der *Propionsäureäthyläther* läfst sich viel leichter durch Destillation eines Gemisches von 24 Th. Alkohol von 95 Proc., 18 Th. Propionsäure und 4 Th. Schwefelsäure, als nach der Methode von Gottlieb (2) und von Limpricht und v. Uslar (3) darstellen.

Aethyliden-chlor- und Aethylenjod-propionsäure gegen Kalk.

W. Heintz (4) hat nachgewiesen, dafs bei Zersetzung der Aethylidenchlorpropionsäure durch Kochen mit Kalkmilch nur *äthylidenmilchs. Calcium* (kein diäthylidenmilchs.) entsteht, und dafs beim Kochen von Aethylenjodpropionsäure mit Kalkmilch ein *Doppelsalz von acryls. und äthylenmilchs. Calcium* $(C_3H_3O_2)Ca(C_3H_4O_3) + H_2O$ neben einer ansehnlichen Menge des *Calciumsalzes der Aethylenmilchsäure (Glycerinaldehydsäure* von Socoloff) (5) gebildet wird. Dieses *Doppelsalz von acryls. und äthylenmilchs. Calcium* scheidet sich beim Eindampfen der bei 1- bis 2-stündigem Kochen von Aethylenjodpropionsäure mit Kalk entstehenden, successive mit frisch gefälltem Silberoxyd, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff behandelten Flüssigkeit in kleinen nadelförmigen Krystallen aus, die zur

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 35 aus Il nuovo cimento [2] **4**, 21; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 178. — (2) Ann. Chem. Pharm. **52**, 121. — (3) Jahresber. f. 1855, 508. — (4) Ann. Chem. Pharm. **157**, 295; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 193; Bull. soc. chim. [2] **15**, 230; Chem. Soc. J. [2] **9**, 362. — (5) Jahresber. f. 1869, 531.

Aethyliden-chlor- und Aethylenjod-propionsäure gegen Kalk.

Reinigung Anfangs mit etwa 50procentigem, später mit immer stärkerem Alkohol gewaschen und aus Wasser oder noch besser aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Das bei 110° getrocknete Salz ist wasserfrei, schmilzt nicht bei 140°, sintert bei 160° zusammen, verliert bei 175° nur wenig an Gewicht und beginnt bei 195° sich zu zersetzen. In Wasser ist es ziemlich leicht (weit leichter als diglycols. Calcium), in Alkohol selbst in der Hitze nur wenig löslich. Dagegen löst es sich reichlich in 50procentigem Alkohol in der Siedehitze und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung langsam in Nadeln aus. In Aether ist es unlöslich. Wird die heifse Lösung dieses Doppelsalzes mit der ebenfalls heifsen Lösung der äquivalenten Menge von salpeters. Silber versetzt, so scheidet sich beim Erkalten *acryls. Silber* in farblosen Nadeln ab und auch aus der kalten Lösung erhält man auf Zusatz von salpeters. Silber einen voluminösen Niederschlag von acryls. Silber. Wird die wässerige Lösung des Calciumdoppelsalzes mit Oxalsäure von Kalk befreit und dann destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen Acrylsäure über, während *Aethylenmilchsäure* zurückbleibt; erstere Säure wurde durch ihr Calciumsalz, letztere durch ihr Zink-Calciumsalz (1) identificirt. Dafs das beschriebene Calciumsalz ein Doppelsalz von acryls. und äthylenmilchs. Calcium und nicht diäthylenmilchs. Calcium ist, geht noch daraus hervor, dafs man es durch Behandeln seiner Lösung mit Oxalsäure und Neutralisiren mit Kalk wieder erhält, und dafs es durch Vermischen der Lösungen von acryls. und äthylenmilchs. Calcium dargestellt werden kann. Versuche, andere Doppelsalze (von Baryum und Zink) darzustellen, führten nicht zum Ziel. — Wird die Flüssigkeit, aus welcher bei der Darstellung des acryl-äthylenmilchs. Calciums dieses möglichst auskrystallisirt ist, bis zur dünnen Syrupsconsistenz abgedampft und mit dem gleichen Volum

(1) Dieser Bericht S. 564.

Alkohol versetzt, so scheidet sich noch mehr jenes Salzes aus, und die davon getrennte Flüssigkeit enthält nur noch sehr wenig davon. Fügt man nun noch mehr Alkohol hinzu, bis Trübung eintritt, die beim Schütteln nicht mehr verschwindet, so setzen sich aus dem Filtrat langsam Krystalle des Calciumsalzes der Aethylenmilchsäure $(C_3H_5O_3)_2Ca + 2H_2O$ ab, das von beigemengtem acryläthylenmilchs. Calcium durch Auslesen der 1 bis 2 Linien langen breiteren Krystalle und Umkrystallisiren derselben aus verdünntem Alkohol befreit wird. Um möglichst viel eines reinen äthylenmilchs. Salzes zu erhalten, mufs die Acrylsäure aus der Mischung der Kalksalze entfernt werden. Zu dem Ende fällt man die wässerige Lösung des unreinen Calciumsalzes mittelst Schwefelsäure und Alkohol, fällt im Filtrat die überschüssige Schwefelsäure mittelst Barythydrat genau aus und destillirt den Alkohol und einen Theil der Acrylsäure ab. Aus der vom Alkohol befreiten Flüssigkeit schied sich beim Erkalten eine schwer lösliche Verbindung von der Zusammensetzung $C_{18}H_{26}O_{13}$ in geringer Menge (einige Decigramme bei Anwendung von 200 g Jodpropionsäure) ab. Dieser Körper ist in Wasser, auch in heifsem, schwer löslich und krystallisirt daraus in mikroskopischen, concentrisch gruppirten, flachen Nadeln. Schmilzt zwischen 50 und 60°, ist in Alkohol und Aether etwas löslich, scheidet sich beim Erkalten der heifsen alkoholischen Lösung in mikroskopischen maulbeerartigen Anhäufungen aus und krystallisirt am Deutlichsten beim Verdunsten der ätherischen Lösung in Form kugelförmiger oder federförmig aggregirter mikroskopischer Nadeln. Die Reaction ist schwach sauer; Ammoniak löst den Körper. Vielleicht entstand er aus Acrylsäure nach der Gleichung : $6C_3H_4O_2 + H_2O = C_{18}H_{26}O_{13}$. Aus der von dieser Substanz geschiedenen Flüssigkeit wurde durch mehrfaches Einkochen mit Wasser zur Verjagung der Acrylsäure, Neutralisiren mit kohlens. Zink, Verdampfen zum dicken Syrup und Versetzen mit Alkohol *äthylenmilchs. Zink* in Krystallen

Aethyliden-chlor- und Aethylenjod-propionsäure gegen Kalk.

erhalten. Die Mutterlauge derselben lieferte beim Verdunsten einen Syrup, aus dessen wässeriger Lösung sich beim Verdunsten über Schwefelsäure weitere Mengen von äthylenmilchs. Zink $(C_3H_5O_3)Zn + 4H_2O$ ausschieden. Dieses verliert schon über Schwefelsäure Wasser.

Milchsäure aus Zucker durch Gährung.

C. O. Harz(1) theilte Beobachtungen über *Milchsäuregährung* mit. Läfst man nach den Angaben von Duflos(2) Molken vergähren, so bilden sich, wenn die Gährung in offenen Gefäfsen verläuft, aufser dem eigentlichen Milchsäureferment auf der Oberfläche grofse Mengen von Gliederhefe, welche die Ausbeute an Milchsäure beeinträchtigen. Die Bildung derselben läfst sich verhindern, wenn man die Gährung in geschlossenen Gefäfsen, die nur mit einem unter Wasser mündenden Ableitungsrohr für die Kohlensäure versehen sind, vor sich gehen läfst. Von Zeit zu Zeit wird die freie Säure durch Zusatz von fester Soda oder Natriumdicarbonat neutralisirt. Am Einfachsten giebt man gleich von Anfang an die nöthige Menge von Natriumdicarbonat in Stücken in den Ballon. Die Gährung erfolgt am Besten, wenn die Flüssigkeit stets schwach sauer reagirt und eine Temperatur von 17 bis 20° hat. Bei Anwendung von Bierhefe verläuft die Milchsäuregährung auffallend rasch. Nach Beendigung derselben säuert man mit verdünnter Schwefelsänre schwach an, erhitzt zum Sieden, colirt, dampft zur Syrupconsistenz ein, zieht mit Alkohol aus und destillirt diesen ab. Zur Darstellung von *milchs. Eisen* versetzt man den nach dem Abdestilliren des Alkohols verbleibenden Rückstand mit der nöthigen Menge Eisenvitriol (so viel als man Soda zum Absättigen verwendete), der in mit Schwefelsäure angesäuertem heifsem Wasser gelöst ist. Nach dem Er-

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **20**, 501. — (2) Man löst in 150 Th. saurer oder süfser Molken 5 bis 6 Th. Milchzucker, digerirt bei 15 bis 20° und sättigt die entstehende Milchsäure mit Krystallsoda (10 bis 12 Th.) alle 1 bis 2 Tage ab.

kalten ist der gröfste Theil des milchs. Eisens in Krystallen abgeschieden; ein weiteres Eindampfen der Mutterlauge liefert nur wenige meist schlechte Krystalle. Harz giebt noch die folgende Vorschrift zur Darstellung der Milchsäure : 3 Th. Milchzucker, 36 Th. gemeines Wasser, 0·5 bis 0·75 Th. kleberreiches Mehl, 1 oder 2 Efslöffel voll Bierhefe, 6 Th. Krystallsoda oder 3 Th. Natriumdicarbonat. Ist die Gährung einmal durch Milchzucker eingeleitet, so läfst sie sich durch Zusatz von Rohrzucker weiterführen.

Milchsäure aus Zucker ohne Gährung.

F. Hoppe-Seyler (1) theilte Beobachtungen mit über die *Bildung von Milchsäure aus Zucker* (Traubenzucker, Milchzucker, Rohrzucker) ohne Gährung. Bringt man 500 g Traubenzucker in einer geräumigen Retorte mit $^{1}/_{2}$ l Natronlauge von 1·34 spec. Gew. und dem gleichen Volum Wasser zusammen und erwärmt auf dem Wasserbade, so tritt bei ca. 96° sehr heftige Reaction ein, weshalb es gerathen ist, nicht gröfsere Quantitäten auf einmal in Arbeit zu nehmen. Die Temperatur steigt über 116°, die Flüssigkeit siedet stark, ohne dafs sich Gas entwickelt, und nimmt einen nicht unangenehmen Geruch an. Wird sie nach hinreichendem Erkalten mit der zur Neutralisation des ganzen Natrongehaltes gerade hinreichenden Quantität verdünnter Schwefelsäure versetzt, durch Abdampfen concentrirt und mit Aether geschüttelt, so giebt sie an diesen neben wenig Brenzcatechin (2) und anderen schmierigen Producten Milchsäure ab. Letztere wird durch Schütteln mit Wasser und Baryumcarbonat dem Aether entzogen, das Baryumsalz in das Zinksalz verwandelt und dieses durch Umkrystallisiren gereinigt. Die daraus erhaltene Säure erwies sich als identisch mit der Aethylidenmilchsäure. Circumpolarisation zeigt die sehr concentrirte wässerige Lösung der Säure nicht. Da aufser Ameisensäure fette flüchtige

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 346; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 507; Chem. Centr. 1871, 389; Bull. soc. chim. [2] **15**, 281. — (2) Vgl. diesen Bericht S. 476.

Säuren nicht gebildet werden, ist diese Milchsäure in mancher Hinsicht leichter zu reinigen, als die durch Gährung erhaltene, doch erhält man nach obigem Verfahren nur etwa 10 bis 20 Proc. des angewandten Zuckers an Säure. Da Milchsäure sowie milchs. Calcium bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 200° nicht verändert wird, so wurde versucht ob bei Einwirkung von Wasser auf Zuckerarten oder auf Papier bei 200° Milchsäure gebildet wird, aber mit negativem Resultate. Wurde vorher eine genügende Quantität Aetzmagnesia zugefügt, so trat dabei nicht die intensive Schwärzung der Zuckerarten ein, aber Milchsäure wurde nicht gebildet.

Milchsäure aus Aceton.

Ed. Linnemann und V. v. Zotta (1) haben durch sechsstündiges Erhitzen von *Dichloraceton* (2) mit dem 20fachen Volum Wasser auf 200° und successives Behandeln des Röhreninhaltes mit überschüssigem Silberoxyd, Schwefelwasserstoff und Zinkweifs das *Zinksalz der gewöhnlichen Milchsäure* erhalten. Das aus Aceton erhaltene Zinksalz stimmte in der Zusemmensetzung mit dem gährungsmilchs. Zink überein, war in Alkohol unlöslich, löste sich aber bei 18° in 42 Th. Wasser, während das Zinksalz der Gährungsmilchsäure bei dieser Temperatur 51·9 Th. Wasser zur Lösung erfordert. — Bei der Umsetzung des Dichloracetons mit Wasser findet demnach gleichzeitig mit dem Austausch von Cl gegen (HΘ) im Innern des Moleküls eine Verschiebung der Wasserstoffatome statt. Linnemann und v. Zotta schliefsen hieraus, dafs aus der bekannten Lagerungsformel einer Verbindung kein Schlufs

(1) Ann. Chem. Pharm. **159**, 247; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 489; Chem. Centr. 1871, 580; Chem. Soc. J. [2] **9**, 919; Bull. soc. chim. [2] **16**, 292. — (2) Das Dichloraceton war nach den Angaben von Borsche u. Fittig (Jahresber. f. 1865, 313) dargestellt, siedete gröfstentheils zwischen 115 u. 117° und enthielt 48·7 Proc. Chlor, während die Rechnung 55·9 Proc. Cl verlangt. Vgl. diesen Bericht S. 529 u. 530.

gezogen werden kann auf die Lagerungsformel des Derivates.

Acetylomilchsäureäther, versuchte Darstellung.

K. Kraut (1) hat versucht, durch Erhitzen von Milchsäureäthyläther mit essigs. Zink *Acetylomilchsäureäther* darzustellen. Es fand in 7 Stunden bei 100° keine Einwirkung statt; bei 160° wurden Essigäther und milchs. Zink gebildet.

Synthetische Aethylenmilchsäure und Hydracrylsäure.

J. Wislicenus (2) hat nachgewiesen, dafs die *synthetische Aethylenmilchsäure* nicht identisch ist mit der aus Glycerin-Jodpropionsäure darstellbaren „*Hydracrylsäure*", so dafs jetzt vier isomere Säuren von der Formel $\Theta_3H_6\Theta_3$ bekannt sind. Die vollständige Reindarstellung der Aethylenmilchsäure ist mit aufserordentlichen Schwierigkeiten verbunden, da ihre Salze kaum krystallisiren. Wie Wislicenus (3) früher angab, läfst sich das leicht lösliche, früher nur amorph bekannte Zinksalz der Hydracrylsäure leicht in ausgezeichnet schönen Krystallen erhalten, sobald man nur die ganz gesättigte Lösung freiwillig verdunsten läfst. Das Zinksalz der synthetischen Aethylenmilchsäure krystallisirt unter gleichen Bedingungen nicht. Nach Beobachtungen von Heintz (4) bildet die Hydracrylsäure ein schwer lösliches Zink-Calciumdoppelsalz, wenn man das reine Zinksalz und das reine Calciumsalz in nicht zu verdünnter Lösung mit einander mischt. Die Salze beider Metalle mit synthetischer Aethylenmilchsäure zeigen beim Vermischen ihrer Lösungen selbst bei sehr starker Concentration niemals die Bildung eines krystallinischen Absatzes, sondern trocknen zusammen gummiartig ein. Endlich liefert die Hydracrylsäure oder eines ihrer Salze beim Erhitzen mit Jodwasserstoff stets wieder Glycerin-Jodpropionsäure, und es reichen zur Ausführung dieses Versuches schon 0·1 bis 0·2 g Substanz aus; die synthetische

(1) In der S. 383 mitgetheilten Abhandlung. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 522; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 570; Chem. Centr. 1871, 468. — (3) Jahresber. f. 1870, 653. — (4) Dieser Bericht S. 564.

Aethylenmilchsäure dagegen liefert, selbst in zwanzigfach gröfserer Menge genau eben so behandelt, nie eine Spur der charakteristischen $\beta$-Jodpropionsäure. — Bezüglich der Bemerkungen von Wislicenus über die Structur der optisch activen Fleischmilchsäure und der Hydracrylsäure müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

**Aethylenmilchsäure, Zink-Calciumdoppelsalz.**

Vermischt man nach W. Heintz (1) concentrirte Lösungen des Calcium- und Zinksalzes der Aethylenmilchsäure in annähernd äquivalenten Mengen, so scheidet sich je nach dem Grade der Concentration nach längerer oder kürzerer Zeit *äthylenmilchs. Zink-Calcium* $(C_3H_5O_3)_2Zn + (C_3H_5O_3)_2Ca$ als krystallinischer Niederschlag aus. Deutliche Krystalle erhält man durch Lösen des Niederschlages in möglichst wenig heifsem Wasser und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure. Es ist in kochendem Wasser nur wenig löslicher als in kaltem und löst sich in 11·5 Th. Wasser von 15°. In Aether und in Alkohol ist es auch in der Kochhitze gänzlich unlöslich. — Diese Verbindung kann dazu dienen, die Aethylenmilchsäure zu reinigen. Man theilt die unreine Säure in zwei gleiche Theile, sättigt den einen mit Kalk, den anderen mit Zinkoxyd und vermischt beide. Das gut gewaschene oder umkrystallisirte Salz wird mit Schwefelwasserstoff vom Zink und durch eine genau abgewogene Menge von Oxalsäure vom Calcium befreit.

**Fleischmilchsäure.**

W. Heintz (2) vermuthet, dafs die fleischmilchs. Salze Doppelsalze der Aethyliden- und der Aethylenmilchsäure (3) seien. Bringt man nämlich äquivalente Mengen von äthylen- und äthylidenmilchs. Zink in Lösung, so

(1) Ann. Chem. Pharm. **157**, 291; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 220; Chem. Centr. 1871, 260; Bull. soc. chim. [2] **15**, 229; Chem. Soc. J. [2] **9**, 361. — (2) Ann. Chem. Pharm. **157**, 314; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 194; Chem. Centr. 1871, 260; Chem. Soc. J. [2] **9**, 362; Bull. soc. chim. [2] **15**, 231. — (3) Heintz nennt so die vom Glycerin derivirende Säure.

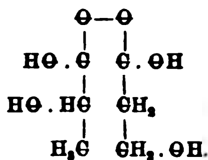
Fleischmilchsäure.

krystallisirt in allen Fällen, mögen die gemischten Salze einfach zur Krystallisation gebracht oder wiederholt durch Verdunsten der Lösung zur Trockne gebracht und dann erst krystallisirt werden, zuerst ein schwer lösliches Zinksalz mit allen Eigenschaften und der Zusammensetzung des äthylidenmilchs. Zinks aus. Wird aber die davon getrennte Mutterlauge bis zum dünnen Syrup eingedampft und längere Zeit sich selbst überlassen, so scheidet sich eine verhältnifsmäfsig nur sehr kleine Menge eines viel leichter löslichen Zinksalzes mit 2 Mol. Krystallwasser aus, das mit einem Gemisch von gleichen Volumen Alkohol und Wasser ohne zu bedeutende Verluste gewaschen werden kann (1). 1 Th. des Salzes löst sich bei 14⁰ in 6·2 Th. Wasser; es ist diefs nahezu die Löslichkeit, welche nach Engelhardt (2) das fleischmilchsaure Zink in der Kälte besitzt. Heintz weist darauf hin, dafs nach Wislicenus (3) aus dem fleischmilchsauren Zink durch Alkohol ein Salz ausgezogen werden kann, das alle Eigenschaften des äthylenmilchsauren Zinks besitzt, und theilt mit, dafs Er unter Umständen aus Fleisch eine Säure erhalten habe, deren Zinksalz aus vielem Wasser krystallisirt alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des äthylidenmilchs. Zinks zeigte und bei 16⁰ sich in 55·2 Th. Wasser löste. Die von diesem äthylidenmilchs. Zink getrennten Mutterlaugen lieferten beim Verdunsten ein Salz von dem Wassergehalt des fleischmilchs. Zinks. Zuletzt aber hinterblieb in der Mutterlauge keine wesentliche Menge eines noch leichter löslichen Zinksalzes, so dafs es nicht möglich war, die Gegenwart auch der Aethylenmilchsäure in der Milchsäure des Fleisches aufser Zweifel zu setzen. Wenn auch hiernach die Voraussetzung, von der Heintz bei Seinen Versuchen ausging, dafs nämlich das fleischmilchs. Zink

(1) Durch Einkochen der Lösung abgeschiedenes äthylidenmilchs. Zink enthielt 3 Mol. $H_2O$. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 518. — (3) Jahresber. f. 1869, 533.

Fleischmilchsäure.

ein Doppelsalz der beiden Milchsäuren sei, sehr wahrscheinlich wird, so sind doch Thatsachen vorhanden, die nicht erlauben das fleischmilchs. Zink für identisch mit dem erwähnten künstlich dargestellten Zinkdoppelsalz zu halten; beide Salze sind bestimmt verschieden. Das künstlich dargestellte Salz zeigte keine Spur von Einwirkung auf polarisirtes Licht. Das fleischmilchs. Zink verliert sein Wasser bei 105° merklich langsamer als das künstlich dargestellte. Aufserdem kann ersteres aus Wasser umkrystallisirt werden, ohne seine Zusammensetzung merklich zu ändern, letzteres nicht. Aus letzterem kann durch mehrfaches Umkrystallisiren leicht reines äthylidenmilchs. Salz erhalten werden, während beim Verdunsten einer Lösung von fleischmilchs. Zink, aus der durch Schwefelwasserstoff die Hälfte des Zinks entfernt ist, unverändertes fleischmilchs. Zink auskrystallisirt, und die davon getrennte Mutterlauge mit Zinkoxyd gesättigt dasselbe Salz liefert. Bei Krystallisationen des fleischmilchs. Zinks gesteht oft, nachdem ein Theil des Salzes auskrystallisirt ist, die ganze Flüssigkeit zu einer durchscheinenden Gallerte, in der sich unter dem Mikroskop kleine gestreckte sechsseitige Tafeln und äufserst zarte lange biegsame Nadeln zeigen. Diese Erscheinung zeigt das künstlich erzeugte Salz niemals. — Für die Fleischmilchsäure stellt Heintz die folgende Constitutionsformel auf:




E. Erlenmeyer (1) fand die Löslichkeit des *fleischmilchs. Zinks* in Alkohol weit geringer als in Wasser,

(1) Ann. Chem. Pharm. **158**, 262; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 277; Chem. Centr. 1871, 389; Bull. soc. chim. [2] **16**, 173; Chem. Soc. J. [2] **9**, 546.

während Engelhardt(1) angiebt, dafs es sich in 2·23 Th. kaltem oder kochendem Alkohol löse. Wislicenus (2) gab an, dafs sich das Zinksalz der Fleischmilchsäure durch Zusatz von starkem Alkohol zu seiner warm concentrirten Lösung in ein schwer lösliches krystallinisches Salz, welches ausfällt, und ein amorphes gelöst bleibendes spalte. Bei Wiederholung dieses Versuches fand Erlenmeyer, dafs die weingeistige Mutterlauge von dem krystallinischen Salz bis zum letzten Tropfen krystallisirte. Trotzdem, dafs zu der heifs gesättigten Lösung des Zinksalzes mehr als das zehnfache Volum starken Alkohols hinzugesetzt worden war, blieb die Lösung auch nach dem Abkühlen längere Zeit ganz klar. Erst als einige Kryställchen in die Lösung eingeworfen wurden, bildeten sich nach Verlauf einer Stunde den Wegen entsprechend, welche die Kryställchen genommen hatten, ganz isolirte und aufrecht stehende Röhren, deren Wände aus einem Netzwerk feinnadeliger Krystalle zusammengefügt waren. Von diesen Röhren aus schied sich dann sehr allmälig eine äufserst voluminöse, aus haarfeinen Nadeln bestehende Krystallmasse ab, die den Kolben ganz erfüllte und den Inhalt zum Gestehen brachte. Die Masse fiel beim Stehen zu einem sandigen Krystallpulver zusammen, das sich auf dem Boden des Kolbens absetzte. Dieses Zerfallen der Nadeln und der Krystallwassergehalt des Zinksalzes stimmt ganz mit den Angaben von Engelhardt überein; die Abweichung bezüglich der Löslichkeit in Alkohol erklärt sich wohl daraus, dafs das Zinksalz unter Umständen stark übersättigte Lösungen zu bilden vermag. — Nach Dossios (3) soll die Fleischmilchsäure durch Kaliumdichromat und Salpetersäure einerseits und Salpetersäure für sich andererseits zu Malonsäure oxydirt werden. Erlenmeyer konnte trotz genauer Befolgung des von

Fleischmilchsäure.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 518. — (2) Jahresber. f. 1869, 588. — (3) Jahresber. f. 1866, 384.

Dossios angegebenen Verfahrens weder in dem einen noch in dem anderen Fall Malonsäure unter den Oxydationsproducten der Fleischmilchsäure nachweisen. Die Abweichungen in den Angaben von Wislicenus und Dossios erklären sich vielleicht dadurch, daſs die Fleischflüssigkeit manchmal zwei Milchsäuren enthält.

Glycerinsäureäthyläther.

L. Henry (1) erhielt den *Glycerinsäureäthyläther* $C_3H_5(C_2H_5)O_4$ durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Vol. sehr syrupdicker Glycerinsäure mit 3 bis 4 Vol. absolutem Alkohol auf 170 bis 190°. Er ist eine dicke, zähe, farblose Flüssigkeit von bitterem Geschmack, welche neutral reagirt, jedoch in feuchter Luft oder in Berührung mit Wasser schnell sauer wird. Er siedet bei gewöhnlichem Druck bei 230 bis 240° (uncorrigirt); spec. Gew. bei 6° = 1·193. Salpeterschwefelsäure verwandelt ihn in die Verbindung $(C_3H_3O)(C_2H_5O)(NO_3)_2$, die ein leicht verbrennliches, in Wasser unlösliches, schweres Oel bildet. Mit Phosphorsuperchlorid liefert der Glycerinsäureäthyläther wahrscheinlich Chlorpropionsäureäthyläther.

Acrylsäure aus Allylalkohol.

Nach B. Tollens (2) oxydirt sich Allylalkoholbromür leicht mit Chromsäure oder Salpetersäure, und entsteht mit letzterer neben wenig Nebenproducten (wahrscheinlich Oxalsäure und Brompikrin) eine bei 65 bis 66·5° schmelzende, schön krystallisirende Säure von der Zusammensetzung $C_3H_4Br_2O_2$, die wohl identisch mit Friedel's (3) Dibrompropionsäure ist. Diese Säure reagirt heftig auf Zinkstaub, und bei Destillation des Reactionsproductes mit Schwefelsäure und Behandlung des Destillates mit Bleiglätte und Kohlensäure erhielt Tollens ein Bleisalz, das die Form und annähernd die Zusammensetzung des *acryls. Bleies* besaſs. Mit salpeters. Silber giebt das Natriumsalz einen aus heiſsem Wasser unter theilweiser Reduction krystalli-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 705; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 660; Bull. soc. chim. [2] **16**, 295. — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 305. — (3) Jahresber. f. 1861, 461.

sirenden Niederschlag von 59·85 und 60·13 Proc. Silbergehalt. Die freie wässerige Säure nimmt Brom auf.

Buttersäure verschiedenen Ursprungs.

C. Grünzweig (1) hat eine Untersuchung über *Buttersäure verschiedenen Ursprungs* mitgetheilt. Er fand, dafs die Buttersäure der Kuhbutter Normalbuttersäure und die von Redtenbacher (2) im Johannisbrod (der Frucht von *Ceratonia siliqua* Linné) aufgefundene Säure Isobuttersäure ist. In dem Destillat der Tamarinden, in welchem v. Gorup-Besanez (3) die Gegenwart von Buttersäure vermuthete, konnte Grünzweig nur Essigsäure auffinden. Die nach Blyth (4) bei der Oxydation des Coniins entstehende Buttersäure ist Normalbuttersäure. — Die Normalbuttersäure liefert bei der Oxydation mit Chromsäure dieselben Producte wie die Isobuttersäure (5), nämlich : Essigsäure, Kohlensäure und Wasser; ätherartige Verbindungen, die nach Veiel (6) dabei entstehen sollen, wurden nicht aufgefunden. Die Normalbuttersäure wird etwas schwieriger oxydirt als die Isobuttersäure. Die Isobuttersäure stellte Grünzweig dar durch Eingiefsen von Gährungsbutylalkohol in eine auf 50° erwärmte 8procentige Chromsäurelösung (118 g Kaliumdichromat und 167 g Schwefelsäure zu 1 l verdünnt), Abdestilliren nach beendigter Reaction, Neutralisiren des sauren Destillates mit Natriumcarbonat und Abscheiden der Säure aus der concentrirten Salzlösung mittelst Schwefelsäure. Die von Grünzweig bezüglich einiger Salze und der Aethyläther beider Säuren gewonnenen Resultate finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt :

(1) Vorläuf. Mittheil. Ann. Chem. Pharm. **158**, 117; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 352; Chem. Centr. 1871, 289; Bull. soc. chim. [2] **16**, 117; Chem. Soc. J. [2] **9**, 359; ausführl. Abhandl. Ann. Chem. Pharm. **162**, 193. — (2) Ann. Chem. Pharm. **57**, 177. — (3) Ann. Chem. Pharm. **69**, 369. — (4) Jahresber. f. 1849, 387. — (5) Jahresber. f. 1870, 656; vgl. diesen Ber. S. 572. — (6) Jahresber. f. 1867, 580.

Buttersäure verschiedenen Ursprungs.

| | Normalbuttersäure : | Isobuttersäure : |
|---|---|---|
| Siedepunkt : | 157 bis 160° bei 716 mm (uncorrig.). | 149 bis 151° bei 718 mm (uncorrig.). |
| *Silbersalz.* Zusammensetzung : | $C_4H_7Ag\Theta_2$. | Ebenso. |
| Krystallform : | Dendritenartig gruppirte Nädelchen [1]). | Tafelförmige Blättchen [2]). |
| 100 Th. Wasser lösen : | bei 16° 0·413 Theile. | bei 16° 0·928 Theile. |
| *Calciumsalz.* Zusammensetzung : | $(C_4H_7\Theta_2)_2Ca + H_2\Theta$. | $(C_4H_7\Theta_2)_2Ca + 5\,H_2\Theta$. Verliert bei 100° oder über $H_2S\Theta_4$ das Wasser. |
| Krystallform : | Rhombische Blättchen beim freiwilligen Verdunsten. Keilförmig rhombische Prismen b. Erwärm. auf 30-40°. | Monokline Nadeln. |
| 100 Th. Wasser lösen : | bei 22° 19·61 Theile. | bei 18° 36 Theile. |
| *Strontiumsalz.* Zusammensetzung : | $(C_4H_7\Theta_2)_2Sr + H_2\Theta$. | $(C_4H_7\Theta_2)_2Sr + 5\,H_2\Theta$. Verliert bei 100° oder über $H_2S\Theta_4$ das Wasser. |
| Krystallform : | Abgeplattete monokline Prismen. | Monokline Nadeln. |
| 100 Th. Wasser lösen : | bei 20° 39·2 Theile. bei 22° 40·2 Theile. | bei 17° 44·1 Theile. |
| *Zinksalz.* Zusammensetzung : | $(C_4H_7\Theta_2)_2Zn + 2\,H_2\Theta$ [3]). | $(C_4H_7\Theta_2)Zn + H_2\Theta$ [4]). |
| Krystallform : | Monokline Prismen. | Monokline Prismen. |
| 100 Th. Wasser lösen : | bei 16° 10·7 Theile. | bei 19·5° 17·3 Theile. |
| *Aethyläther.* Siedepunkt : | 150 bis 153° bei 722 mm. | 144 bis 147° bei 722 mm. |
| Spec. Gewicht : | bei 0° = 0·87980<br>16° = 0·86635<br>98·4° = 0·81838. | 0·87519<br>0·86064<br>0·81192. |

1) Ist das Silbersalz aus nicht ganz reiner, z. B. Essigsäure enthaltender Säure dargestellt, so bilden sich unter dem Mikroskop betrachtet moosartige Verzweigungen, welche zu Kugeln gruppirt erscheinen. War die Säure dagegen mit einer höheren Homologen verunreinigt, so bilden sich mehr warzige Formen. — 2) Bei Gegenwart von Essigsäure entstehen eigenthümlich verzweigte Schuppen. — 3) Verwittert beim Erwärmen ohne zu schmelzen, und schmilzt dann erst bei 150°. Vgl. Laroque: Jahresber. f. 1847 u. 1848, 555. — 4) Läfst sich nur bei Gegenwart von Säure krystallisirt erhalten. Verwittert sehr leicht und verliert schon beim Kochen der Lösung Säure. Einmal getrocknet löst es sich nicht mehr vollständig in Wasser.

Gelegentlich Ihrer Untersuchung über den normalen Butylalkohol machen Ad. Lieben und A. Rossi (1) Mittheilung über die *Reindarstellung der Buttersäure*. Man löst die zwischen 155 und 165° oder noch besser die zwischen 159 und 164° siedende Säure in Wasser, filtrirt von dem unlöslichen Oel (höhere Säuren) ab und verwandelt durch Sättigen mit Kalkmilch in das Kalksalz. Dieses scheidet sich dann beim Abdampfen wie Schaum an der Oberfläche ab und wird abgeschöpft; die letzten Mutterlaugen geben kein reines Product mehr (2). Der Siedepunkt einer aus dem so gereinigten Kalksalz abgeschiedenen Gährungsbuttersäure wurde in übereinstimmenden Beobachtungen, wobei einmal die ganze Thermometercolonne im Dampf war, ein andermal die Correction nach Kopp für den herausragenden Quecksilberfaden 3° betrug, bei 163·2° unter dem auf 0° reducirten Druck 748·7 mm gefunden. Buttersäure, Reindarstellung.

Ed. Linnemann (3) machte Mittheilung über (Gährungs-) *Buttersäure*. Die nach dem Verfahren von Bensch (4) beim Gähren von milchs. Calcium aus den Calciumsalzen abscheidbare flüchtige Rohsäure besteht ungefähr aus $^2/_3$ Essigsäure und $^1/_3$ höher siedender Säuren, worunter neben Buttersäure gröfsere Mengen von Capronsäure aber keine Propionsäure oder Valeriansäure vorhanden sind. Die Reindarstellung der Buttersäure geschah nach der von Linnemann (5) beschriebenen Methode der fractionirten Destillation. Der corrigirte und auf 760 mm Druck reducirte Siedepunkt der mit $P_2\Theta_5$ getrockneten Säure liegt bei 162·30°, nach einer anderen Bestimmung bei 162·35°. Für die Reindarstellung der Säure ist die Buttersäure.

(1) Dieser Bericht S. 411. — (2) Lieben und Rossi überzeugten sich, dafs rohe Gährungsbuttersäure ziemlich erhebliche Mengen von Propionsäure und Essigsäure enthält. — (3) In der S. 40 angeführten Abhandlung. — (4) Ann. Chem. Pharm. **61**, 224. — (5) Vgl. diesen Bericht S. 40.

Buttersäure. fractionirte Destillation der einzige Weg. Nach Linnemann bietet weder Aetherificiren der Rohsäure einen Vortheil, noch gelingt es durch fractionirtes Krystallisiren von Salzen oder durch partielle Sättigung aus der Rohsäure reine Buttersäure darzustellen. Die reine Säure ist optisch-inactiv, in Wasser nach allen Verhältnissen löslich, riecht der concentrirten Essigsäure ähnlich und zeigt den Buttersäuregeruch nur schwach beim Verdunsten. Spec. Gew. bei 14° = 0·9580. Sie erstarrte bei —19° zu einer perlmutterglänzenden blätterigen Masse, die erst bei —2° zu schmelzen anfing und bei +2° erst vollständig geschmolzen war. Sie zieht Wasser an. Das *Silbersalz* krystallisirt beim Erkalten heifs gesättigter Lösungen in meist büschelförmig oder kohlartig vereinigten kurzen, säulenartigen glänzenden Blättchen, die sich nicht leicht schwärzen. Löst sich in 202 Th. Wasser von 14°, in ca. 72 Th. kochendem Wasser. Bei 100° getrocknet ist es wasserfrei. Das *Calciumsalz* krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure in büschelförmig vereinigten, breiten, durchsichtigen glänzenden Nadeln. Löst sich in 3·5 bis 3·6 Th. Wasser von 14°. Die kalt gesättigte Lösung erstarrt fast vollständig, wenn sie zum Sieden erhitzt wird. Bei 100° getrocknet entspricht es der Formel $(C_4H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$. Das *Baryumsalz* krystallisirt wie das Calciumsalz. Es löst sich in 2·43 Th. Wasser von 14°. Bei 100° getrocknet ist es wasserfrei.

Butters. Calcium. Barone (1) hat gefunden, dafs dem *gährungsbutters. Calcium*, gleichviel ob es in der Kälte oder in der Wärme umkrystallisirt ist, die Formel $(C_4H_7O_2)_2Ca + H_2O$ zukommt.

Isobuttersäure, Oxydation. Nach A. Popoff (2) wird *Isobuttersäure* beim Kochen mit einem Gemisch von Kaliumdichromat und verdünnter

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 758. — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 4; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 775; Bull. soc. chim. [2] 15, 233; Chem. Soc. J. [2] 9, 125.

Schwefelsäure kaum angegriffen (1). Erhitzt man aber überschüssige Isobuttersäure mit einer wässerigen Chromsäurelösung 18 bis 20 Stunden lang auf 140 bis 150°, so bildet sich Aceton, Kohlensäure und Wasser :



$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CH\text{-}CO_2H + O_2 = CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + CO_2 + H_2O.$$

**Berylliumtartrate.** F. Toczynski (2) untersuchte einige *Berylliumtartrate.* Beim Verdunsten einer Lösung von 2 Mol. Weinstein und 1 Mol. hydratischer Beryllerde bilden sich zuerst Krystalle von Weinstein, dann eine Reihe sehr eigenthümlicher, an Hefezellen erinnernde Krystallformen, welche ein basisches Doppelsalz von der Formel $C_8H_6K_2Be_2O_{12}$ sind. Diese Kügelchen spalten sich in Weinstein und zarte Nadeln, welche ein sehr basisches Salz zu sein scheinen. *Kaliumdiberylliumtartrat* $C_8H_2K_2Be_4O_{12} + 3H_2O$ entsteht beim Kochen von Weinsteinlösung mit überschüssiger Beryllerde in hemimorph ausgebildeten Prismen. *Antimonmonoberylliumtartrat,* durch Kochen der berechneten Mengen von Antimonoxyd, Beryllerde und Weinsäure erhalten, bildet eine glasige Masse. *Antimonsesquiberylliumtartrat* $C_{12}H_6Sb_2Be_3O_{18}$ entsteht beim Kochen des vorigen Salzes mit Beryllerdehydrat und stellt eine glasige Masse dar. Ein Lösung von Weinsäure, Borsäure und Beryllerde hinterläfst beim Verdunsten eine glasige Masse.

**Weinstein, Gehalt an weins. Calcium.** J. C. Sticht (3) hat die Menge des weins. Calciums in verschiedenen Sorten von *Rohweinstein* bestimmt.

**Monochlorcrotonsäure.** C. Sarnow (4) hat *Monochlorcrotonsäure* $C_4H_5ClO_2$ (5) aus Trichlorcrotonsäure, welche nach Krämer und

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 656 und diesen Bericht S. 569. — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 277; Chem. Centr. 1871, 564. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **20**, 447. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 731; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 691; Bull. soc. chim. [2] **16**, 289; Chem. Soc. J. [2] **9**, 1046. — (5) Jahresber. f. 1870, 664. In ihrer Untersuchung über die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd erwähnten schon Krämer und Pinner (Jahresber f. 1870, 602), dafs durch Einwir-

Monochlorcrotonsäure. Pinner (1) bereitet war, dargestellt. Läfst man die Trichlorcrotonsäure, welche einmal geschmolzen längere Zeit flüssig bleibt, langsam zu einer Mischung von Wasser und Zinkstaub fliefsen, so geht die Reaction glatt vor sich, indem die Flüssigkeit sich erwärmt und dabei kein Gas entwickelt wird. Setzt man aber die Trichlorcrotonsäure plötzlich in gröfserer Menge zu dem Zink, so geräth das Wasser ins Sieden und entwickelt sich ein Gas, das beim Anzünden mit rufsender grüngesäumter Flamme brennt. Aus der Lösung des gebildeten Zinksalz scheidet sich die Monochlorcrotonsäure auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure sofort in grofser Menge aus. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, in dem sie bei weitem löslicher ist als in kaltem, erhält man sie leicht rein in Form weifser Nadeln. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich in beträchtlicher Menge. Von Alkohol und besonders von Aether wird sie sehr leicht gelöst. Die Lösung wirkt auf der Haut nach längerer Zeit heftig blasenziehend. Sie schmilzt bei 94°, siedet bei 206°, sublimirt jedoch schon im Wasserbade und bildet dann sehr schön perlmutterglänzende Nadeln und Blättchen. Sie scheint mit der von Geuther (2) durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aethyldiacetsäure erhaltenen „Monochlortetracrylsäure" identisch zu sein. Bei Behandlung des Natriumsalzes in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam entsteht eine chlorfreie Säure, die bei 72° schmilzt, einen eigenthümlichen aromatischen an Buttersäure erinnernden Geruch besitzt und wohl mit der Tetracrylsäure von Geuther identisch ist. — Bringt man Monochlorcrotonsäure mit Phosphorsuperchlorid in geeignetem Gewichtsverhältnifs in eine Retorte und leitet die Reaction durch Erwärmen ein, so geht dieselbe sehr glatt von statten;

kung von Zink und Salzsäure auf Trichlorcrotonsäure Monochlorcrotonsäure gebildet wird, und dafs diese mit Leichtigkeit Brom aufnimmt. — (1) Jahresber. f. 1870, 603. — (2) Dieser Bericht S. 575.

Anfangs entweicht Salzsäure mit großer Heftigkeit und dann destillirt das gebildete *Monochlorcrotonchlorid* $C_4H_4ClO.Cl$ gemengt mit Phosphoroxychlorid über, von dem es nicht durch Fractioniren, aber durch wiederholtes Destilliren über trockenes monochlorcrotons. Kalium befreit werden kann. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die an der Luft reichlich Salzsäure ausstöfst und einen scharfen, die Augen stark zu Thränen reizenden Geruch besitzt. Siedep. 142°. Die Dampfdichtebestimmung ergab die Zahl 69·14 (ber. 69·5). Das *Monochlorcrotonamid* $C_4H_4ClO.NH_2$ scheidet sich beim Eingiefsen des Chlorids in wässeriges Ammoniak in Form dünner, perlmutterglänzender Blättchen aus. Es ist in kaltem Wasser nicht sehr löslich, leichter in heifsem, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen, löst sich in Alkohol leicht, eben so in alkoholhaltigem Aether, und scheidet sich daraus als strahlig krystallinische Masse ab. In reinem Aether ist es weniger löslich. Es schmilzt bei 107° und siedet bei 230 bis 240°, ist jedoch bei 100° schon sehr flüchtig und verdampft selbst im Vacuum merklich.

Monochlorcrotonsäure.

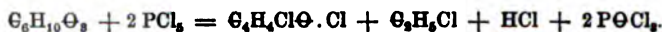
Monochlorquartenylsäure und Monochlortetracrylsäure.

A. Geuther (1) theilte eine Untersuchung mit über die bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aethyldiacetsäure $C_6H_{10}O_3$ (2) und nachheriges Behandeln mit Wasser entstehenden Producte. — Wird Phosphorsuperchlorid (330 g) nach und nach zu Aethyldiacetsäure (100 g) zugesetzt, so entwickeln sich Chlorwasserstoff und Aethylchlorid (aber kein Acetylchlorid) und man erhält, ohne dafs dabei die Mischung sich erwärmt, eine braune Flüssigkeit, welche aus Phosphoroxychlorid und Chloriden mehrerer Säuren besteht (3). Wird das Product, das durch fractionirte Destillation sich nicht in seine Bestandtheile zerlegen läfst, in kalt gehaltenes Wasser allmälig eingegossen, so

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. **6**, 560; J. pr. Chem. [2] **3**, 431; Zeitschr. Chem. 1871, 237; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 569; Chem. Soc. J. [2] **9**, 812; Bull. soc. chim. [2] **16**, 107. — (2) Vgl. diesen Bericht S. 596. — (3) Jahresber. f. 1869, 545.

Monochlorquartenylsäure und Monochlortetracrylsäure.

löst es sich beim Umschütteln leicht auf und bei nachheriger Destillation geht mit den Wasserdämpfen ein in der Kälte nicht erstarrendes Oel (A) über, dann folgt eine milchige Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten Krystalle (B) abscheiden, endlich geht das Destillat klar über, worauf die Destillation unterbrochen wird. Im Destillationsrückstand findet sich dann neben braunem Harz die mit Wasserdämpfen schwer flüchtige von Frölich (1) beschriebene *Monochlorcrotonsäure* $C_4H_5ClO_2$, welche Geuther *Monochlorquartenylsäure* nennt. Die andere sich aus der milchigen Flüssigkeit abscheidende Säure (B) ist mit der Monochlorquartenylsäure isomer. Geuther nennt sie *Monochlortetracrylsäure.* Das zuerst übergehende Oel (A) besteht hauptsächlich aus den Aethyläthern beider Säuren und enthält noch ein nicht unverändert destillirbares Product. Es verläuft demnach die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aethyldiacetsäure nach den Gleichungen :



$$C_6H_{10}O_3 + 2\,PCl_5 = C_4H_4ClO.Cl + C_2H_5Cl + HCl + 2\,POCl_3.$$



$$C_6H_{10}O_3 + PCl_5 = C_4H_4Cl(C_2H_5)O_2 + HCl + POCl_3.$$

Die Monochlorquartenylsäure kann mit überschüssiger Kalilauge ohne Zersetzung gekocht werden. Bei Behandlung einer gesättigten Lösung des Natriumsalzes mit Natriumamalgam geht sie in die von Geuther *Quartenylsäure* genannte Säure $C_4H_6O_2$ über, die man durch Uebersättigen der Lösung des entstandenen Natriumsalzes mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether erhält. Die Quartenylsäure ist eine farblose ölige Flüssigkeit von stechendem, an Buttersäure erinnernden Geruch, welche selbst bei —15° nicht fest wird und sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen läfst. Siedep. 171·9° (corrigirt). Spec. Gew. bei 25° = 1·018. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie nur Essigsäure :

(1) Jahresber. f. 1869, 545.

Monochlorquartenylsäure und Monochlortetracrylsäure.

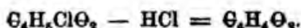


$$C_4H_5\Theta_2 . K + KH\Theta + H_2\Theta = 2\,C_2H_3\Theta_2 . K + H_2.$$

Das *Natriumsalz* krystallisirt in nadelförmigen, in Wasser sehr leicht löslichen, in feuchter Luft zerfliefslichen Krystallen. Das *Barymsalz* $(C_4H_5\Theta_2)_2Ba + 2H_2\Theta$ bildet kleine luftbeständige, sehr leicht in Wasser lösliche Krystalle. Das *Calciumsalz* $(C_4H_5\Theta_2)_2Ca + 2H_2\Theta$ krystallisirt in concentrisch gruppirten, sehr leicht löslichen Nadeln oder Blättchen. Das *Bleisalz* $(C_4H_5\Theta_2)_2Pb + H_2\Theta$, erhalten durch Auflösen von kohlens. Blei in der warmen Säurelösung, bildet verfilzte, in der Flüssigkeit hell und durchsichtig, nach dem Trocknen weifs und atlasglänzend erscheinende Nadeln, welche bei 68° zu einer halb durchsichtigen Masse schmelzen, die auch nach dem Erkalten amorph bleibt. Das *Silbersalz* $C_4H_5\Theta_2 . Ag$ ist ein käsiger, in Wasser fast unlöslicher, am Licht sich nur langsam schwärzender Niederschlag. Die Lösung eines quartenylsauren Salzes giebt mit Eisenchlorid eine braungelbe flockige, mit essigs. Kupfer eine hellblaue, in kleinen Mengen fast weifs erscheinende Fällung. Der *Quartenylsäureäthyläther* $C_4H_5\Theta_2 . C_2H_5$ ist eine farblose, eigenthümlich nicht unangenehm riechende, bei 136° (corrigirt) siedende Flüssigkeit, deren spec. Gew. bei 19° = 0·927 ist. — Die *Monochlortetracrylsäure* bildet farblose, lange, stark lichtbrechende, nadel- oder säulenförmige, monokline Krystalle, welche bei 94° schmelzen. Sie siedet zwischen 206 und 211° unter theilweiser Zersetzung, indem unter bemerkbarer Salzsäurebildung eine niedriger schmelzende oder flüssige Säure gebildet wird. Das etwas schmierige Destillat schmilzt bei 89°. 1 Th. Säure löst sich in 35·2 Th. Wasser von 19°. Das *Natriumsalz* $2\,C_4H_4Cl\Theta_2 . Na + H_2\Theta$ bildet glänzende dünne blätterige luftbeständige Krystalle, die in Wasser äufserst löslich sind. Das *Barymsalz* $(C_4H_4Cl\Theta_2)_2Ba$ krystallisirt in dicken farblosen rhombischen Oktaëdern, die in Wasser leicht löslich sind, indem 1 Th. derselben zur Lösung nur 2·2 Th. Wasser von 18° bedarf. Das *Kupfersalz* $(C_4H_4Cl\Theta_2)_2Cu + H_2\Theta$ scheidet

**Monochlorquartenylsäure und Monochlortetracrylsäure.**

sich beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in kleinen dicken blauen Krystallen aus. Das *Silbersalz* ist ein fein krystallinischer Niederschlag. Der *Monochlortetracrylsäureäthyläther* $C_4H_4ClO_2 . C_2H_5$ wird durch mehrtägiges Digeriren der Säure mit durch Salzsäuregas gesättigtem Alkohol, Ausscheiden mit Wasser und Rectificiren erhalten. Er ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem, dem des Monochlorquartenylsäureäthers sehr ähnlichem Geruch. Er destillirt bei 184° (corrigirt) unverändert. Spec. Gew. bei 16·5° = 1·111. — *Tetracrylsäure* (feste Crotonsäure) $C_4H_6O_2$ wird aus der Monochlortetracrylsäure durch Behandlung ihres Natriumsalzes mit Natriumamalgam, Uebersättigen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether erhalten. Schmelzpunkt 71·5°, Erstarrungspunkt 70°, corrigirter Siedepunkt 187·4°. Das Rohproduct enthielt noch eine Säure von höherem Schmelzpunkt. — Bei Einwirkung von überschüssiger Kalilauge auf Monochlortetracrylsäure geht diese in *Tetrolsäure* $C_4H_4O_2$ über:



$$C_4H_5ClO_2 - HCl = C_4H_4O_2.$$

Zu ihrer Darstellung verwendet man zweckmäfsig das bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aethyldiacetsäure entstehende Gemenge von Monochlorquartenylsäure- und Monochlortetracrylsäure-äther (s. o.), indem man dieses mit einem mäfsigen Ueberschufs von Aetzkali und etwas Alkohol bis zur vollständigen Lösung am Rückflufskühler im Wasserbade digerirt, darauf den Alkohol (1) abdestillirt, mit Schwefelsäure übersättigt, abermals destillirt, bis die

(1) Mit diesem destillirt eine kleine Menge eines durch Vermischen mit Wasser und nachheriges Schütteln mit Aether zu erhaltenden, lauchartig riechenden chlorhaltigen Oels, welches wahrscheinlich identisch ist mit einem Product, das bei der Zersetzung des oben erwähnten Aethergemisches (A) durch Erhitzen mit Salzsäure auf 125°, wobei neben Aethylchlorid die betreffenden Säuren entstehen, zurückbleibt. Das auf letztere Art erhaltene Oel destillirte zwischen 165 und 195°.

Monochlorquartenylsäure völlig übergegangen ist, und den Rückstand mit alkoholfreiem Aether auszieht. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird die Tetrolsäure rein erhalten. Sie krystallisirt aus der wässerigen Lösung in farblosen durchsichtigen rhombischen Tafeln, welche in Wasser sehr leicht löslich und in feuchter Luft zerfliefslich sind. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Die über Schwefelsäure völlig getrocknete Säure schmilzt bei 76·5° und erstarrt bei 70·5°. Sie siedet unzersetzt bei 203° (corrigirt). Bei Behandlung der Säure mit einem grofsen Ueberschufs von Kalilauge wird sie zersetzt und zwar, wie Geuther vermuthet, nach der Gleichung :



$$C_4H_4O_2 + H_2O = CO_2 + CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3.$$

Phenakonsäure (Fumarsäure).

L. Carius (1) hat gefunden, dafs die *Phenakonsäure* (2) identisch ist mit der Fumarsäure. Das durch Vermischen einer Lösung des neutralen Kaliumsalzes und der Säure dargestellte saure Salz $C_4H_3KO_4$ krystallisirt in dicken monoklinen (?) Tafeln, verliert bei 180° nicht an Gewicht, zersetzt sich langsam bei stärkerem Erhitzen und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Das daraus dargestellte neutrale Kaliumsalz bildet leicht lösliche säulenförmige Krystalle, deren Lösung alkalisch reagirt; bei 100° getrocknet besitzt es die Zusammensetzung $C_4H_2K_2O_4$. Das früher beschriebene zweifachsaure Salz $C_6H_5KO_6$ ist demnach $C_{12}H_{10}K_2O_{12} = 2(C_4H_3KO_4), C_4H_4O_4$. Es ist in Wasser sehr schwer löslich (2·66 Th. in 100 Th. Wasser von 19·5°), in Alkohol fast unlöslich und verändert beim Kochen damit seine Zusammensetzung nicht. Es verlor bei 100° nur 1 bis 3 Proc. Wasser und krystallisirt demnach wohl wasserfrei. Durch Vermischen der Lösung dieses Salzes mit der des neutralen läfst sich das Salz $C_4H_3KO_4$ nicht

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 928. — (2) Jahresber. f. 1866, 564; f. 1869, 548.

darstellen, indem die beiden ersteren fast ganz wieder unverändert auskrystallisiren.

Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs.

E. Erlenmeyer und C. Hell (1) haben Ihre Untersuchung über die *Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs* (2) ausführlich mitgetheilt. — *Isobutylameisensäure* $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH_2\text{-}CO_2H$ wurde durch Kochen von Isobutylcyanür (3) mit weingeistiger Kalilauge dargestellt. Sie ist eine farblose, optisch inactive, im Geruch von der gewöhnlichen Valeriansäure nicht zu unterscheidende, ölige Flüssigkeit, die stark sauer schmeckt und auf der Zunge einen weifsen Fleck hervorruft. Das *Silbersalz*, welches aus neutralen Lösungen in dendritenartig vereinigten Fäserchen krystallisirt, kann aus Lösungen, welche etwas freie Säure, vor allem Essigsäure enthalten, in grofsen stark glänzenden Blättchen, welche dem triklinen System anzugehören scheinen, erhalten werden. In kaltem Wasser ist es schwer, in heifsem leichter löslich, eben so in Wasser, das freie Fettsäuren enthält. Es ist ziemlich lichtbeständig und hält sich an der Luft unverändert. Die Krystalle des Silbersalzes rotiren, auf verdünnte Salpetersäure geworfen, mit grofser Geschwindigkeit. Das *Baryumsalz* krystallisirt

(1) Ann. Chem. Pharm. **160**, 257; im Ausz. Chem. Centr. 1872, 589; Zeitschr. Chem. 1871, 577. — (2) Jahresber. f. 1870, 668. — (3) Zur Bereitung des Isobutylcyanürs wurde zunächst aus Gährungsbutylalkohol nach den Angaben von Würtz (Jahresber. f. 1854, 572) *Isobutyljodid* dargestellt. Dieses siedet unter 715 mm Druck bei 117·5 bis 118° (uncorr.). Spec. Gew. bei 0° = 1·6436; bei 10° = 1·6280; bei 20° = 1·6135 (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur). Das *Isobutylcyanür* wurde durch dreitägiges Erhitzen von 300 g Isobutyljodid mit 98 g Cyankalium, 98 g Weingeist und 25 g Wasser auf dem Wasserbade erhalten. Die Trennung des Cyanürs von etwas beigemischtem Jodür läfst sich am besten durch Destillation mit Wasserdämpfen, wobei letzteres vorzugsweise mit übergeht, erreichen. Das Isobutylcyanür ist eine wasserhelle ölige Flüssigkeit von bittermandelähnlichem Geruch. Siedepunkt 126 bis 128° bei 714 mm. Spec. Gew. bei 0° = 0·8227; bei 10° 0·8147; bei 20° = 0·8069 (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur).

bei kleinen Portionen und bei sehr langsamem Verdunsten aus der wässerigen Lösung in schmalen dünnen Prismen; bei gröfseren Mengen und rascherem Verdunsten scheinen sich dagegen gröfsere breitere Blättchen zu bilden. Die Krystalle gehören dem triklinen System an, enthalten kein Krystallwasser, bleiben an trockener Luft unverändert und rotiren, auf Wasser geworfen, mit grofser Geschwindigkeit. Die wässerige Lösung derselben wird bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, rascher beim Kochen zersetzt, indem Säure entweicht. — *Valeriansäure aus Baldrianwurzel.* Die rohe Säure enthielt Ameisensäure, Essigsäure und eine Säure vom Siedepunkt 180 bis 195°, aber keine Buttersäure. Das Drehungsvermögen (1) der Fraction 171 bis 173° betrug +5·0. Durch Umkrystallisiren des Barytsalzes wurde jedoch eine Säure erhalten, welche optisch vollkommen inactiv war. Das *Silbersalz* stimmt in seiner äufseren Form und seinen übrigen Eigenschaften vollkommen mit dem Silbersalz der Isobutylameisensäure überein. Auch das *Baryumsalz* (2) krystallisirt eben so wie das der letzteren Säure, und zwar ohne Krystall-

Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs.

(1) Die in dieser Abhandlung bei den Polarisationsbestimmungen angegebenen Zahlen drücken das Rotationsvermögen einer 50 cm dicken Schicht in Graden oder Theilstrichen des Ventzke'schen Saccharimeters aus. — (2) Nach Angaben von Chancel (Compt. rend. **21**, 906), welche Stalmann (Jahresber. f. 1868, 521) bestätigte, soll das Baryumsalz der Valeriansäure aus der Baldrianwurzel 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Erlenmeyer und Hell konnten dieses Salz niemals erhalten. Als Sie ein Gemenge der Baryumsalz der activen und inactiven Valeriansäure krystallisiren liefsen, beobachteten Sie mehrmals, dafs nachdem ein Theil des Salzes der inactiven Säure auskrystallisirt war, sich in der zähen Mutterlauge sehr schöne, mehr als 1 cm lange trikline Prismen bildeten, die sich in der Richtung der grofsen Axe in die dünnsten Blättchen spalten liefsen. Es enthielt sowohl frisch zerrieben als auch nach achttägigem Stehen an trockener Luft 2·6 Proc. Wasser, also nicht so viel als Chancel und Stalmann gefunden haben. Die Krystalle lösen sich zu einem dicken nicht mehr filtrirbaren Syrup; 100 Theile Lösung enthalten 65·5 Proc. trockenes Salz.

Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs.

wasser.— *Valeriansäuren aus Amylalkohol.* Die Trennung der beiden Amylalkohole geschah nach der Methode von Pasteur (1), welche sich darauf gründet, daſs das amylschwefels. Baryum von activem Amylalkohol ungefähr $2^1/_2$mal löslicher ist als das von inactivem. Bei der Darstellung der Aetherschwefelsäure zeigte sich das von Kekulé (2) angegebene Verfahren als das vortheilhafteste. Durch Umkrystallisiren der Baryumsalze wurden erhalten: 1) schwer lösliche Krystalle (100 Th. Wasser von 18° lösten 9·5 Th.), 2) leicht lösliche Krystalle (100 Th. Wasser von 20° lösten 17 Th.; als die ganze Masse der leicht löslichen Krystalle mit Wasser angerührt wurde, lösten 100 Th. Wasser bei 19·5° 30 Th. Baryumsalz), 3) die Mutterlauge der leicht löslichen Krystalle. Diese enthielt auf 100 Th. Wasser bei 20° 46·8 Th. Salz. — *Valeriansäure aus inactivem Amylalkohol.* Der aus den schwer löslichen Krystallen durch Versetzen ihrer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Kochen des Filtrates am Rückfluſskühler erhaltene Amylalkohol zeigte nach dem Trocknen mit entwässertem Kupfervitriol einen Siedepunkt von 129 bis 130·1° (corrigirt) bei 714·8 mm Druck. Das Polarisationsvermögen war sehr schwach, aber immer noch wahrnehmbar. Spec. Gew. bei 0° = 0·8246; bei 15° = 0·8148; bei 21·5° = 0·8114 (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur). Die aus diesem Amylalkohol durch Kochen mit 5procentiger Chromsäurelösung dargestellte Valeriansäure zeigte Anfangs ein Polarisationsvermögen von +1·0 bis +1·5, wurde durch Umkrystallisiren ihres Baryumsalzes und Wiederabscheiden vollständig inactiv und stimmte in ihren sonstigen Eigenschaften, sowie in den Eigenschaften ihres Silber- und Baryumsalzes vollständig mit der Säure aus Isobutylcyanür und aus Baldrianwurzel überein. — *Valeriansäure aus optisch activem Amylalkohol.*

(1) Jahresber. f. 1855, 614. — (2) Jahresber. f. 1850, 482.

Der aus dem leichter löslichen Baryumsalz abgeschiedene Amylalkohol zeigte keinen constanten Siedepunkt; der gröfste Theil destillirte zwar zwischen 125 und 127·5° bei 714 mm Barometerstand, allein zwischen 127·5 und 130° destillirte ebenfalls eine nicht geringe Menge. Der Alkohol aus der Mutterlauge des amylschwefels. Baryums zeigte ein Polarisationsvermögen von —22 bis 23°, der aus den leicht löslichen Krystallen lenkte —20 bis 21° ab. Die daraus durch Oxydation mit 5procentiger Chromsäurelösung erhaltene Valeriansäure destillirte gröfstentheils zwischen 168 und 171°. Ihre Menge war zur vollständigen Reinigung zu gering; sie enthielt etwas Essigsäure. Das Polarisationsvermögen betrug +39 bis 40°. Das *Silbersalz* krystallisirt aus saurer Lösung in Blättchen, aus neutraler in verfilzten federförmigen Krystallen. Das *Baryumsalz* bleibt beim Verdunsten als dicker Honig zurück, aus dem sich oft erst nach Monate langem Stehen kleine Krystalle abscheiden, deren Form unter dem Mikroskop keinen charakteristischen Unterschied von dem oben beschriebenen leicht krystallisirenden Baryumsalz zeigt. Die syrupförmige Mutterlauge benetzt äufserst schwer Papier, so dafs die Krystalle weder durch Saugen, noch durch Pressen rein erhalten werden können. Die Mutterlauge trocknet zu einem Firnifs ein. Die Lösung des Salzes dialysirt ungemein leicht durch Pergamentpapier und scheint noch rascher durchzugehen als die Baryumsalze der Säuren aus der Wurzel und aus inactivem Amylalkohol. In Alkohol ist es fast in jedem Verhältnifs löslich, dagegen unlöslich in Aether. Bei Versuchen zur Isolirung der activen Valeriansäure aus einem Gemisch mit inactiver zeigte es sich, dafs weder durch Umkrystallisiren der Baryumsalze noch durch fractionirte Destillation sich eine vollständige Trennung erreichen läfst. Es kann wohl nach diesen beiden Methoden eine kleine Menge inactiver Säure rein erhalten werden, nicht aber active. Auch partielle Oxydation eines Gemisches beider Alkohole führte nicht zum Ziel. Erlenmeyer und Hell

Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs.

Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs.

fanden schliefslich in einem käuflichen Product, das aus einem Gemenge von Valeriansäureamyläther und Amylalkohol bestand (Rückstände von der Valeriansäuredarstellung), ein Material zur Gewinnung von optisch sehr activer Valeriansäure. Auch der daraus abgeschiedene Amylalkohol besafs ein gröfseres Drehungsvermögen als der nach der Pasteur'schen Methode bereitete. Das spec. Gew. desselben war bei 0° = 0·8264, bei 19·7° = 0·8133 (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Die durch Verseifen des Aethers gewonnene Valeriansäure hatte ein Polarisationsvermögen von +48·7°. Der Siedepunkt derselben lag unter 721 mm Druck bei 172·5 bis 173·5° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). *Verhalten der inactiven und activen Valeriansäure bei der Oxydation.* Beide Säuren werden von verdünnter Chromsäurelösung kaum angegriffen; dagegen geht die Oxydation sehr leicht vor sich mit einem Oxydationsgemisch, welches aus 2 Vol. Wasser und 1 Vol. concentrirte Schwefelsäure mit so viel Kaliumdichromat besteht, als sich bei 20° in der verdünnten Säure zu lösen vermag. Bei der Oxydation der beiden Säuren aus Amylalkohol und der Säure aus der Wurzel entstand nur Essigsäure, Kohlensäure und Wasser. War die inactive Säure Isobutylameisensäure, so war zu erwarten, dafs sie in letzter Linie nach der Gleichung :



$$C_5H_{10}O_2 + 7\,O = 3\,CO_2 + C_2H_4O_2 + H_2O$$

oxydirt würde; es mufsten dann dabei 129·3 Proc. Kohlensäure gebildet werden. Bei Ausführung des Versuches mit Säure aus inactivem Alkohol wurden 120·4 Proc. $CO_2$ gebildet, und Säure aus der Wurzel lieferte 123·4 Proc. $CO_2$. Aus der bei der Oxydation der activen Säure entstandenen Kohlensäuremenge liefs sich kein sicherer Schlufs auf deren Constitution ziehen. — Wird die optisch active Valeriansäure mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure eine Viertelstunde lang auf 250° erhitzt, so wird sie optisch inactiv, ohne ihre anderen Eigenschaften zu ändern.

Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs.

Eine 20 cm lange Flüssigkeitssäule zeigt sowohl zwischen den Polenden eines Ruhmkorff'schen Elektromagneten gebracht, als auch in eine Magnetisirungsspirale eingeschoben und einem kräftigen Strom von 6 Grove'schen Elementen ausgesetzt, eine Ablenkung von 3 bis 4°, aber dieses Drehungsvermögen kann weder fixirt, noch erhöht werden. Bei viertägigem Kochen der activen Säure mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. $H_2S\Theta_4$ auf 3 Th. $H_2\Theta$) vermindert sich das Drehungsvermögen nicht. Eine deutliche, wenn auch nur schwache Abnahme ist dagegen zu bemerken, wenn die active Säure 80 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht wird (1). — *Valeriansäure aus Leucin.* Die kalt gesättigte Lösung des aus elastischem Gewebe und verschiedenen Eiweißkörpern durch Kochen mit Schwefelsäure dargestellten Leucins war ohne Wirkung auf polarisirtes Licht. Die daraus durch Erhitzen mit einem Oxydationsgemisch von Kaliumdichromat oder Braunstein und Schwefelsäure, oder durch Schmelzen mit Kalihydrat gewonnene geringe Menge von Valeriansäure konnte nicht ganz rein erhalten werden. Sie enthielt etwas Essigsäure; andere Fettsäuren konnten darin nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Ihr Drehungsvermögen betrug +17°. Das Baryumsalz zeigte nur ein geringes Krystallisationsvermögen, und konnte es nicht entschieden werden, ob es ein Gemisch zweier Baryumsalze war. Erlenmeyer und Hell vermuthen, daß die Säure aus der Wurzel, sowie die durch Oxydation von Amylalkohol und

(1) Schwieriger als die Säure läßt sich der Amylalkohol inactiv machen. Durch mehrstündiges Erhitzen desselben mit etwas festem Kalihydrat auf 160° wird das Polarisationsvermögen nur etwa um die Hälfte verringert. Beim Erhitzen mit etwas concentrirter Schwefelsäure auf dieselbe Temperatur entstanden zwei Flüssigkeitsschichten. Die leichtere bestand zum großen Theil aus optisch inactivem, zwischen 166 und 176° siedendem Amyläther, von Amylen und Polyamylen waren nur sehr geringe Mengen gebildet.

Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs.

von Leucin aus verschiedenen Eiweißkörpern fast immer aus zwei Säuren in wechselnden Verhältnissen besteht, von welchen die eine inactive Isobutylameisensäure, die andere jene optisch active Säure ist, deren Baryumsalz größere Löslichkeit und geringere Krystallisationsfähigkeit besitzt. — In folgender Tabelle finden sich die in Obigem größtentheils nicht erwähnten Eigenschaften der verschiedenen Valeriansäuren zusammengestellt mit den von Lieben und Rossi (s. u.) bezüglich der Normalvaleriansäure erhaltenen Resultaten :

Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs.

| | Normal-valeriansäure. | Säure aus Isobutylcyanür. | Säure aus Baldrianwurzel. | Säure aus inactivem Amylalkohol. | Säure aus activem Amylalkohol. | Säure aus Leucin. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Siedepunkt | 184°-185° corr. unter 736 mm Druck | 172·6-174·1° corr. unter 722·5 mm Druck | 173·2-174·3° corr. unter 718·3 mm Druck | 174·5° corr. unter 721 mm Druck | 172·5-173·5° corr. unter 721 mm Druck | 168-171° uncorr. unter 720·8 mm Druck |
| Spec. Gewicht bezogen auf Wasser von derselben Temperatur | bei 0° = 0·9577 bei 20° = 0·9415 | bei 0° = 0·9471 bei 19·7° = 0·9307 | bei 0° = 0·9465 bei 18·8° = 0·9309 | bei 0° = 0·9465 bei 20·2° = 0·9296 | bei 0° = 0·9507 bei 19·5° = 0·9343 | — — |
| Polarisation *) | 0 | 0 | 0 | 0 | + 48·7° | + 17° |
| 100 Theile Wasser lösen Silbersalz | | bei 21° 0·185 Thl. | bei 20° 0·186 Thl. | bei 20·5° 0·185 Thl. | bei 22° 0·195 Thl. | bei 21° 0·191 Thl. |
| Krystallisationsfähigkeit des Barytsalzes | krystallisirt leicht ohne Krystallwasser | ebenso | ebenso | ebenso | nicht krystallisirbar, weder aus Wasser noch aus Alkohol | ebenso |
| 100 Theile wässerige Lösung enthalten Barytsalz | bei 10° 16·906 Thl. | bei 22° 49 Thl. | bei 18° 46 Thl. | bei 18° 48·4 Thl. | scheinbar in jedem Verhältniß | |
| 100 Thl. weingeistige Lösung enthalten Barytsalz | | bei 21° 14·6 Thl. | bei 19·5° 13·9 Thl. | bei 21° 14·4 Thl. | scheinbar in jedem Verhältniß | |
| 100 Theile absolut-alkoholische Lösung enthalten Barytsalz | | bei 19·5° 8·3 Thl. | bei 19·5° 2·7 Thl. | bei 19·5° 8·5 Thl. | | |
| Bei der Oxydation der Säure entwickelte Kohlensäure | | | 123·4 Proc. | 120·4 Proc. | 93·7 Proc. 102·8 Proc. 96·6 Proc. 98·4 Proc. | |

*) Vgl. die Anmerk. (1) Seite 581.

Normale Valeriansäure.

Ad. Lieben und A. Rossi (1) haben *normale Valeriansäure* $C_5H_{10}O_2$ dargestellt, indem Sie normales Butylchlorür (2), -bromür oder -jodür mit überschüssigem Cyankalium und 85procentigem Alkohol zwei Tage lang auf 100 bis 110° erhitzten und die von dem Kaliumsalz abdestillirte alkoholische Flüssigkeit 1 bis 2 Tage lang am Rückflufskühler mit Aetzkali bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung kochten. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure annähernd neutralisirt, wodurch viel schwefels. Kalium niederfiel. Die Lösung wurde nun fast bis zur Trockne verdampft und warm mit Schwefelsäure zersetzt, wodurch sich die Valeriansäure als ölige Schicht abschied, die mit Wasser etwas gewaschen und darauf rectificirt wurde. Die normale Valeriansäure besitzt einen Geruch, der sich mehr dem der reinen Buttersäure als der gewöhnlichen Valeriansäure nähert. Beim Abkühlen auf —16° wird sie nicht fest, sondern nur etwas dicklich. 1 cbcm Säure vermag bei 16° etwa 0·1 cbcm Wasser vollständig aufzulösen und löst sich selbst in 27 cbcm Wasser. Das spec. Gew. ist bei 0° = 0·9577, bei 20° = 0.9415, bei 40° = 0·9284 und bei 99·3° = 0·9034 (bez. auf Wasser von gleichen Temperaturen). Der corr. Siedepunkt liegt unter dem auf 0° reducirten Barometerstand 736 mm bei 185°; die Correction betrug 3·8°. Eine normale Valeriansäure von einer anderen Bereitung hatte unter dem auf 0° reducirten Barometerstand 736·8 mm den Siedepunkt 184° (corrigirt). Die Salze der normalen Valeriansäure wurden aufser dem Kupfersalz durch Sättigen der Säure mit den betreffenden Carbonaten erhalten. Die neutralen gehen leicht in basische Salze über. Von Wasser werden sie

(1) Ann. Chem. Pharm. **159**, 58; J. pr. Chem. [2] **3**, 358; Gazz. chim. ital. 1871, 239; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 396; Chem. Centr. 1871, 467; Chem. Soc. J. [2] **9**, 1043. — (2) Dieser Bericht S. 413.

Normale Valeriansäure.

wenig benetzt. Das *Natriumsalz* ist in Wasser außerordentlich leicht löslich und konnte nicht in Krystallen erhalten werden. Die in der Wärme gesättigte Lösung wird beim Erkalten dick und gelatinartig. Das *Baryumsalz* $(C_5H_9O_2)_2Ba$ ist in der Hitze löslicher als in der Kälte, so dafs die heifs gesättigte Lösung beim Abkühlen einen aus kleinen Blättchen bestehenden dicken Krystallbrei liefert. Das lufttrockene Salz ist wasserfrei. 100 Th. einer bei 10° gesättigten wässerigen Lösung enthalten 16·906 Th. valerians. Baryum. Das durch Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen fettglänzenden Blättchen auskrystallisirende *Calciumsalz* $(C_5H_9O_2)_2Ca + H_2O$ verliert sein Krystallwasser schon bei 100°. Die kalt gesättigte Lösung scheidet beim Erhitzen reichlich glänzende Krystallblättchen ab, die sich beim Erkalten zum grofsen Theil, wenn auch nicht vollständig, auflösen. Andererseits giebt eine heifs gesättigte Lösung beim Abkühlen einen reichlichen krystallinischen Niederschlag, der sich jedoch, wenn die Temperatur auf die gewöhnliche herabsinkt, zum grofsen Theil wieder auflöst. Es scheint das valerians. Calcium bei 70° ein Löslichkeitsminimum zu haben, und es bildet sich beim Erhitzen durch theilweise Zersetzung des neutralen Salzes wahrscheinlich etwas eines schwer löslichen basischen Salzes, das auch in Berührung mit der in Freiheit gesetzten Säure nicht mehr in neutrales zurückverwandelt wird. 100 Th. einer bei ca. 20° gesättigten wässerigen Lösung enthalten 8·0809 Th. wasserfreies valerians. Calcium. Das *Mangansalz* $(C_5H_9O_2)_2Mn + H_2O$ scheidet sich beim Verdunsten seiner schwach rosenroth gefärbten Lösung in kleinen Krystallen aus, die ihr Krystallwasser bei 100 bis 120° verlieren. Es ist in der Kälte viel löslicher als in der Wärme, daher eine nicht einmal gesättigte Lösung beim Erhitzen einen Mangansalzniederschlag abscheidet, der sich, wenn das Erhitzen nur sehr kurz gedauert hat, beim Abkühlen wieder auflöst, bei längerer Dauer des Erhitzens nur theilweise wieder in

Normale Valeriansäure.

Lösung geht (wohl indem sich basisches Salz bildet). Die Zersetzung beim Erwärmen tritt namentlich bei verdünnten Lösungen sehr rasch ein; das abgeschieden weifse basische Salz wird in diesem Falle rasch braun, indem es sich in Manganoxyd verwandelt. Das *Kupfersalz* entsteht als blaugrüner in Wasser schwer löslicher Niederschlag beim Versetzen einer Lösung von valerians. Natrium mit schwefels. Kupfer. Durch Verdunsten der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure erhält man kleine dunkelgrüne Krystalle, die sich unter dem Mikroskop als Gruppen von unten zusammengewachsenen prismatischen Nadeln zeigen. Sie sind wasserfreies neutrales valerians. Kupfer $(C_5H_9O_2)_2Cu$. Es ist in der Hitze schwerer löslich als in der Kälte und seine Lösungen trüben sich beim Erwärmen, wobei zugleich immer etwas basisches Salz entsteht, das sich beim Abkühlen nicht mehr auflöst. Beim Abdampfen in der Wärme erhält man einen Rückstand, der vorzugsweise aus himmelblauem basischem Salz besteht. Beim Kochen namentlich verdünnter Lösungen, oder beim Erwärmen der Lösungen von basischem Salz scheidet sich leicht Kupferoxyd aus, während Valeriansäure mit den Wasserdämpfen weggeht. Es scheint sogar, dafs schon bei gewöhnlicher Temperatur das neutrale Salz von Wasser beim Auflösen theilweise zersetzt wird. Das *Zinksalz* $(C_5H_9O_2)_2Zn$ krystallisirt beim Verdunsten der Lösung im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur in Form dünner glänzender durchsichtiger Blättchen, die sich fettig anfühlen. Ueber Schwefelsäure getrocknet ist es wasserfrei. Auch die Lösung dieses Salzes trübt sich beim Erwärmen und der Niederschlag verschwindet gröfstentheils wieder beim Erkalten. 100 Th. der bei 24 bis 25° gesättigten Lösung enthalten 2·54 Th. valerians. Zink. — Lieben und Rossi theilen ferner mit, dafs eine kalt gesättigte Lösung des *Calciumsalzes der gewöhnlichen Valeriansäure* beim Erhitzen einen Niederschlag giebt, und dafs eine durch Oxydation von Gährungsamylalkohol dargestellte Valerian-

säure ein syrupartiges *Baryumsalz* lieferte, das auch bei sehr langem Stehen nicht krystallisirte. Dieselbe Säure gab ein Calciumsalz, dessen Lösung beim Verdunsten im Vacuum sich mit einer durchsichtigen colloïdalen Haut bedeckte, aber an die Luft gebracht alsbald zu einer Krystallmasse erstarrte. Der Amylalkohol, der zur Darstellung der Säure gedient hatte, zeigte nur eine sehr schwach drehende Wirkung auf polarisirtes Licht, und es scheint demnach, daſs schon die Gegenwart einer geringen Menge activer Säure genügt, um die Krystallisation des Baryumsalzes der inactiven Säure (1) zu verhindern.

Die durch Verdunstung einer Lösung von gewöhnlichem *valerians. Calcium* bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Krystalle enthalten, nach Barone (2), 3 Mol. Krystallwasser. Valerians. Calcium.

J. Gottlieb (3) theilte eine Untersuchung über die *Monochlorcitramalsäure* $C_5H_7ClO_5$ mit. Diese Säure entsteht 1) beim Eintragen von chlors. Kalium in eine auf nahezu 100° erwärmte Lösung von Citraconsäure in ziemlich concentrirter Salzsäure, 2) bei mäſsigem anhaltendem Erwärmen von Citraconsäure mit Königswasser, 3) beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Citraconsäure bis die Flüssigkeit durch Chlor deutlich gefärbt erscheint, 4) durch Einleiten von Chlor in eine verdünnte Lösung von citracons. Natrium bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt (beste Methode). Wird das nach der ersten Methode erhaltene Product verdampft, so läſst sich durch Aether aus dem Rückstand, der aus einem Gemenge von Chlorkalium mit einem zähflüssigen Syrup besteht, die Säure ausziehen. Auch beim Abdampfen des nach 3) entstandenen Productes wird eine unkrystallinische Masse erhalten. Monochlorcitramalsäure.

(1) Vgl. Erlenmeyer: Jahresber. f. 1870, 668. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 758. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 64, 225; Ann. Chem. Pharm. 160, 101; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 341; Chem. Centr. 1871, 661.

Monochlorcitramalsäure.

Fällt man aber die wässerige verdünnte Lösung der rohen Säure mit essigs. Baryum oder essigs. Blei, zersetzt den mit kaltem Wasser ausgewaschenen Niederschlag mit überschüssiger Salzsäure und extrahirt die im Wasserbade zur Trockne gebrachte Masse mit Aether, oder zersetzt besser noch das mit 95procentigem Weingeist übergossene Baryumsalz durch Einleiten von Chlorwasserstoff und filtrirt, so erhält man beim Verjagen des Aethers resp. Alkohols einen krystallinischen Rückstand, der kleine Mengen einer gelben zähflüssigen Substanz enthält, die durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser vollständig beseitigt werden kann. Die reine Lösung der Monochlorcitramalsäure scheidet nach dem Abdampfen bis zur beginnenden Syrupsconsistenz farblose glänzende Krystalle ab, die einen schwachen obstartigen Geruch besitzen und an der Luft ihren Glanz verlieren, ohne jedoch im Geringsten zu zerfliefsen. Nach Messungen von J. Rumpf gehören sie dem rhombischen System an. Comb.: $\infty P . \bar{P}\infty . P\infty$, seltener $\infty \breve{P}\infty$. Annähernd betragen die Prismenwinkel 109° und 71°; die oberste Kante von $\breve{P}\infty$ mifst ca. 99° und jene von $\bar{P}\infty$ 91°. Die Säure verflüchtigt sich an der Luft, jedoch nur höchst langsam und träge. Die Krystalle sind eigenthümlich zähe und lassen sich kaum zu feinem Pulver zerreiben. Sie enthalten kein Krystallwasser und schmelzen schon bei 100° zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten unkrystallinisch erstarrt. Gottlieb überzeugte sich, dafs diese Säure identisch ist mit der von Carius (1) durch gleichzeitige Einwirkung von Chlor und Quecksilberoxyd auf citracons. Baryum erhaltenen. Das *Silbersalz* $C_5H_5ClO_5 . Ag_2$, dargestellt durch Versetzen einer mäfsig concentrirten Säurelösung mit essigs. Silber, bildet kleine weifse dendritische Krystalle, welche gegen Licht wenig empfindlich sind, sich aber schon in mäfsiger Wärme

(1) Jahresber. f. 1863, 385.

Monochlorcitramalsäure.

unter Bildung von Chlorsilber zersetzen. Das frisch bereitete lufttrockene *Baryumsalz* $C_5H_5Cl\Theta_5 . Ba$ enthält 4 Mol. $H_2\Theta$, von welchen es 2 bei längerem Aufbewahren an der Luft, oder schneller bei 30 bis 40° verliert. Das *Bleisalz* wird in amorphem Zustande erhalten, wenn man bei seiner Darstellung concentrirte Lösungen anwendet, scheidet sich dagegen aus verdünnten Lösungen in farblosen feinen nadelförmigen zuweilen auch schuppigen Krystallen ab, die frisch bereitet und lufttrocken 4 Mol. $H_2\Theta$ enthalten, von denen 2 bei längerem Liegen an der Luft oder bei 30 bis 40° entweichen. Es zersetzt sich allmälig schon bei gewöhnlicher Temperatur. Gottlieb bestätigt die Angabe von Carius, dafs die Chlorcitramalsäure bei Behandlung mit Zink und Salzsäure in Citramalsäure übergeht und dafs die Chlorcitramalsäure beim Sublimiren in Wasser und Monochlocitraconsäure zerfällt, findet aber, dafs das von Carius für die Zersetzung der neutralen monochlorcitramals. Salze beim Erwärmen mit Wasser gegebene Schema : $C_5H_5Cl\Theta_5 . K_2 + H_2\Theta = KCl + C_5H_7\Theta_6 . K$ entschieden unrichtig ist. Wird nämlich eine Lösung von monochlorcitramals. Baryum oder Blei erwärmt, so beginnt schon unter 100° eine reichliche Kohlensäureentwickelung.

Chlorcitramalsäure u. Citramalsäure, Constitution.

H. Kolbe (1) findet die von Carius (2) beobachtete Bildung der *Chlorcitramalsäure* durch Addition der Bestandtheile der unterchlorigen Säure zu Citraconsäure durchaus analog der von Kekulé (3) entdeckten directen Addition von Brom zu der nämlichen Säure. Er betrachtet die Chlorcitramalsäure als Abkömmling der Brenzweinsäure und giebt für sie die Formel $C_3\left\{\begin{matrix} H_4 \\ H\Theta \\ Cl \end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix} ''C\Theta\Theta H \\ C\Theta\Theta H \end{matrix}\right.$ (Citra-oxy-chlorbrenzweinsäure). Die *Citramalsäure* wäre als Oxybrenz-

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 322. — (2) Jahresber. f. 1863, 385. — (3) Jahresber. f. 1862, 313.

Citraconsäure gegen Untersalpetersäure.

weinsäure $\mathrm{C_3}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H_5}\\ \mathrm{HO}\end{matrix}\right\}''\begin{matrix}\mathrm{COOH}\\ \mathrm{COOH}\end{matrix}$ zu betrachten. — Kolbe warnt davor, *Citraconsäure* mit flüssiger Untersalpetersäure zu erhitzen, da bei einem Versuche zur Darstellung von Dinitrobrenzweinsäure, wobei 10 g Citraconsäure mit einem kleinen Ueberschufs von Untersalpetersäure in einem zugeschmolzenen Rohr erhitzt wurden, schon unter 100° eine furchtbare Explosion erfolgte.

Itaconsäure, Elektrolyse.

G. Aarland und E. Carstanjen (1) beobachteten, dafs bei der Elektrolyse einer gesättigten Lösung von itacons. Kalium mittelst eines aus sechs Bunsen'schen Elementen erzeugten Stromes sich am + Pol nur Kohlensäure und Allylen entwickelt.

β Pyroschleimsäure.

J. Stenhouse (2) erhielt durch 5- bis 6-stündiges Digeriren von Fucusol (3) mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser bei 100° das Silbersalz einer mit der Pyroschleimsäure isomeren Säure $\mathrm{C_5H_4O_3}$, welche Er *β-Pyroschleimsäure* nennt. Man erhält sie aus diesem Silbersalz durch Ausfällen des Silbers mittelst Salzsäure und Verdunsten der Lösung bei 100° als eine braune halb krystallinische Masse, aus der Petroleumäther unter Zurücklassen der färbenden Materie die Säure auszieht, welche man durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser reinigt. Sie krystallisirt aus wässeriger Lösung in rhombischen Tafeln und schmilzt bei 130°, während die aus Furfurol dargestellte Pyroschleimsäure in glatten Nadeln krystallisirt und bei 133° schmilzt. *β-pyroschleims. Silber* $\mathrm{C_5H_3AgO_3}$ ist in kochendem Wasser mäfsig löslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in langen flachen Nadeln aus.

Capronsäure in käuflicher Buttersäure.

A. Burgemeister (4) fand in einer Sorte käuflicher Buttersäure etwa 33 Proc. Capronsäure.

(1) J. pr. Chem. [2] **4**, 376; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 819. — (2) Chem. News **24**, 308. — (3) Jahresber. f. 1850, 518. — (4) Arch. Pharm. [2] **149**, 199.

A. Franchimont und Th. Zincke (1) erhielten durch Oxydation von Hexylalkohol aus Heracleumöl mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure eine *Capronsäure*, welche mit der von Lieben und Rossi dargestellten normalen Capronsäure identisch zu sein scheint; als Nebenproduct wurde dabei ihr Hexyläther (vgl. S. 421) gewonnen. Die Capronsäure $C_6H_{12}O_2$ ist eine ölige farblose Flüssigkeit von schwachem unangenehmem Geruch; bei —6° wird sie noch nicht fest. Sie siedet unter 761·17 mm Druck bei 204·5 bis 205° (Corr. = 5·9°). — Der *Capronsäureäthyläther* $C_2H_5O . C_6H_{11}O$ wurde durch Mischen der Säure mit dem gleichen Volum von absolutem Alkohol, Versetzen mit $^1/_2$ Volum concentrirter Schwefelsäure und Erwärmen auf dem Wasserbade als farblose angenehm obstartig riechende Flüssigkeit erhalten. Der corrigirte Siedepunkt lag bei 164·9 bis 165·9° (Corr. = 3·8°); war das Thermometer ganz im Dampf, so lag der Siedepunkt bei 166·5 bis 167·5°. Spec. Gew. bei 17·5° = 0·8765. Das *Barytsalz* $Ba(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$ krystallisirt beim Verdampfen der wässerigen Lösung in glänzenden Schuppen, beim Verdunsten derselben über Schwefelsäure in ziemlich dicken, glänzenden Blättchen oder Tafeln, die beim Aufbewahren matt werden. Es ist in Wasser ziemlich löslich, schwieriger in Alkohol. Das Wasser entweicht bei 150 bis 160°. Das *Kalksalz* ist schwerer löslich und wurde nur in undeutlichen Blättchen oder Krusten erhalten. Das *Silbersalz* $C_6H_{11}AgO_2$ ist ein auch in heifsem Wasser schwer löslicher weifser Niederschlag; aus der heifsen Lösung scheidet es sich in Flocken aus. — Der Siedepunkt der Capronsäure aus Gährungsamylalkohol liegt unter normalem Barometerstand zwischen 199 und 200° (Thermometer ganz im Dampf).

Capronsäure.

A. Freund (2) beschreibt die bei der Gährung von

(1) In der S. 420 angeführten Abhandlung. — (2) In der S. 547 angeführten Abhandlung.

Capronsäure. Weizenkleie entstehende *Capronsäure* als farblose schwach und nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, die unter 735 mm Druck zwischen 200 und 202° [Hauptmenge bei 201° (corrigirt 206°)] siedet. Sie erstarrte bei —18° vollständig zu einer weifsen krystallinischen Masse, welche erst bei —2° vollkommen geschmolzen war. Spec. Gew. bei 16° = 0·931. — Beim Eingiefsen von Capronsäure in eine Lösung von essigs. Zink entsteht sofort ein krystallinischer Niederschlag (1) von *caprons. Zink* $(C_6H_{11}O_2)_2Zn$, das in der überstehenden Flüssigkeit sich beim Erwärmen theilweise wieder löst und beim Erkalten daraus in Blättchen krystallisirt. In reinem kochendem Wasser ist das Salz nur sehr wenig löslich, leicht hingegen in erwärmtem Alkohol, aus welchem es wasserfrei in perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden Nadeln krystallisirt. Dasselbe Salz entsteht beim Digeriren einer alkoholischen Lösung der Säure mit Zinkoxyd. — *Caprons. Kupfer* $(C_6H_{11}O_2)_2Cu$ scheidet sich auf Zusatz von Capronsäure zu einer Lösung von essigs. Kupfer als blaugrüne untersinkende Oeltropfen aus, die nach kurzer Zeit krystallinisch erstarren. Das Salz ist in Wasser fast unlöslich. Aus Alkohol, worin es leicht löslich ist, krystallisirt es wasserfrei beim freiwilligen Verdunsten in dunkelgrünen kleinen Rhomboëdern.

Aethyldiacetsäure. A. Geuther (2) empfiehlt bei der Darstellung der *Aethyldiacetsäure* (Acetonkohlensäureäther) $C_6H_{16}O_3$ (3) einen grofsen Ueberschufs von Essigäther anzuwenden, damit die Lösung des Natriums vollständig schon bei niederer Temperatur sich vollendet. Aus 2 kg Essigäther und 60 g Natrium wurden 165 g Säure erhalten.

Chlor- und Brommuconsäure. E. Ador (4) fand, dafs bei Behandlung von Schleim-

(1) Dieses Verhalten zeigt weder Valeriansäure noch Buttersäure und kann somit zur Erkennung der Capronsäure resp. Unterscheidung von diesen Säuren dienen. — (2) In der S. 575 angeführten Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1865, 302 u. 304; vgl. Jahresber. f. 1870, 634. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 627; Zeitschr. Chem. 1871, 605; Bull. soc. chim. [2] **16**, 305.

Chlor- und Brommuconsäure.

säure mit Phosphorsuperchlorid die Ausbeute an *Chlormuconsäure* nicht unbeträchtlich erhöht wird, wenn man von vornherein etwas Phosphoroxychlorid hinzusetzt. — Beim Schütteln von Muconsäure mit wässerigem Brom nimmt sie aufserordentlich leicht zwei Atome des letzteren auf und liefert die Säure $C_6H_8Br_2O_4$, welche mit der Dibromadipinsäure von Gal und Gay-Lussac (1) isomer ist. Sie schmilzt unter Zersetzung erst bei 205°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in opaken Krystallen ohne genau bestimmbare Formen ausschiefst. Wird sie mit Wasser zwei Stunden lang auf 150° erhitzt, so entsteht unter Austritt von Bromwasserstoff eine neue noch bromhaltige Säure, welche in langen feinen bei 280° noch nicht schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei sehr langem Erhitzen mit Wasser tritt alles Brom aus und man erhält eine aufserordentlich leicht lösliche Säure, möglicherweise eine Adipinsäure.

Citronensäure gegen HBr und HJ.

M. Mercadante (2) erhielt durch zwölfstündiges Kochen von Citronensäure mit dem dreifachen Gewicht von Bromwasserstoffsäure (Siedep. 126°) *Aconitsäure* $C_6H_6O_6$ (3). Der *Aconitsäureäther* $C_6H_3(C_2H_5)_3O_6$ wurde durch Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff und Abscheiden mit Wasser als eine bei 275° siedende, eigenthümlich aromatisch riechende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten. Nach Crasso (4) dargestellter Aconitsäureäther begann erst über 250° zu sieden, während Crasso diesem Aether den Siedepunkt 236° beilegte, und ging zum gröfsten Theil zwischen 270 und 275° über. Dieser letzte Theil erwies sich als identisch mit dem nach obigem Verfahren dargestellten Aether.

(1) Jahresber. f. 1870, 678. — (2) Gazz. chim. ital. 1871, 248; J. pr. Chem. [2] **3**, 356; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 468; Bull. soc. chim. [2] **16**, 304; Chem. Soc. J. [2] **9**, 1047. — (3) Vgl. Dessaignes, Jahresber. f. 1856, 468. — (4) Ann. Chem. Pharm. **34**, 56.

Die Untersuchung über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Citronensäure führte nicht zu bestimmten Resultaten.

Gluconsäure und Lactonsäure, Basicität.

H. Hlasiwetz (1) ist der Ansicht, dafs die von Fittig (2) in Seiner Abhandlung über die Constitution der sogenannten Kohlehydrate für die *Gluconsäure* und *Lactonsäure* (3) aufgestellten Constitutionsformeln nicht den Eigenschaften dieser Säuren Rechnung tragen. Fittig erkläre diese Säuren für einbasisch, während sie zweibasisch seien, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht. Trägt man in eine nicht zu verdünnte lauwarme Lösung des einbasischen glucons. Calciums so lange Kalkmilch ein, als das Kalkhydrat beim Umschwenken noch schnell verschwindet, filtrirt rasch, sobald eine bleibende Trübung eintritt, und erhitzt das klare Filtrat, so scheidet sich sofort, und wenn der Siedepunkt erreicht ist, fast vollständig das *zweibasische Calciumsalz* $C_6H_{10}\Theta_7 . Ca$ (bei 120° getrocknet) als weifser undeutlich krystallinischer Schlamm aus, den man schnell filtriren, waschen und pressen mufs. Trotzdem vermeidet man schwer, dafs das Salz ein wenig überschüssigen Kalk enthält. Scheidet man es nicht durch Erhitzen seiner Lösung aus, sondern läfst diese im Vacuum eintrocknen, so erhält man es als gummiartige rissige Masse, die zerrieben selbst in kochendem Wasser sich nur spurenweise löst. Hatte man bei der Darstellung des Salzes Anfangs etwas zu viel Kalkhydrat zugesetzt, so kann sich der gröfste Theil des Salzes so ausscheiden, dafs man beim Erhitzen des Filtrates nur noch kleine Mengen desselben erhält. Salmiaklösung löst das Salz leicht auf. Versetzt man die Lösung des einbasischen glucons. Calciums mit Barytwasser und erhitzt zum Sieden, so scheidet sich das *zwei-*

(1) Ann. Chem. Pharm. **159**, 253; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 527; Bull. soc. chim. [2] **16**, 216; Chem. Soc. J. [2] **9**, 547. — (2) Festschrift zur Feier des Geburtstages Sr. Maj. des Königs von Württemberg. Tübingen, L. F. Fues, 1871. — (3) Jahresber. f. 1870, 839.

*basische Baryumsalz* $C_6H_{10}O_7 . Ba$ (bei 120° getrocknet) in weifsen Flocken aus. Das *zweibasische lactons. Calcium* $C_6H_8O_6 . Ca$ und *lactons. Baryum* $C_6H_8O_6 . Ba$ entstehen in derselben Weise wie die betreffenden glucons. Salze. — R. Fittig (1) antwortet hierauf, dafs die Salicylsäure, die Paraoxybenzoësäure u. s. w. genau dasselbe Verhalten zeigen, dafs auch das Glycerin, der Mannit, der Traubenzucker, der Rohrzucker u. s. w. mit Kalk und überhaupt mit freien Basen unbeständige salzartige Verbindungen liefern, die durch Kohlensäure zersetzt werden, und dafs die von Hlasiwetz angeführten Versuche demnach kein Beweis dafür seien, dafs die Gluconsäure und Lactonsäure zweibasisch sind. Beide Säuren tauschen beim Zusammenbringen mit kohlens. Salzen nur 1 Wasserstoffatom gegen Metall aus, sie enthalten demnach nur *eine* mit oxydirtem Kohlenstoff verbundene Hydroxylgruppe und sind daher als einbasische Säuren zu bezeichnen.

Caprinsäure aus ungarischem Weinfuselöl.

F. Grimm (2) hat Caprinsäure dargestellt aus ungarischem Weinfuselöl (3), das grofsentheils aus dem Amyläther dieser Säure besteht. Die durch fractionirte Destillation im Kohlensäurestrom gereinigte *Caprinsäure* $C_{10}H_{20}O_2$ schmilzt bei 30°, erstarrt bei 29·5° und destillirt zwischen 268 und 270° unter partieller Zersetzung. — Der

(1) Ann. Chem. Pharm. **159**, 111; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 783; Bull. soc. chim. [2] **16**, 120. — (2) Ann. Chem. Pharm. **157**, 264; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 492; Zeitschr. Chem. 1871, 220; Bull. soc. chim. [2] **15**, 235; Chem. Soc. J. [2] **9**, 359. — (3) Zur Verarbeitung des Weinfuselöles wurde es zunächst von dem unter 140° siedenden Antheil befreit, darauf mit starker Natronlauge verseift, die Unterlauge mit Schwefelsäure zersetzt, die Lösung der ölig sich abscheidenden Säuren in verdünntem Ammoniak mit Chlorbaryum gefällt und aus den Baryumsalzen die Säuren abgeschieden. Aufser Caprinsäure war nur wenig *Caprylsäure*, vielleicht auch eine geringe Menge von *Oenanthylsäure* vorhanden; *Pelargonsäure* konnte nicht nachgewiesen werden. Bei fractionirter Destillation der aus dem Weinfuselöl abgeschiedenen Alkohole erhielten Halenke und Kurtz Aethylalkohol und hauptsächlich Amylalkohol. Propyl- und Butylalkohol konnten nicht aufgefunden werden.

Caprinsäure aus ungarischem Weinfuselöl.

*Caprinsäuremethyläther* $C_{10}H_{19}O_2.CH_3$, dargestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Auflösung der Säure in Methylalkohol, Fällen mit Wasser u. s. w., ist eine angenehm nach Früchten riechende, bei 223 bis 224° siedende Flüssigkeit, die leichter als Wasser und darin unlöslich ist, sich aber leicht in Alkohol und Aether löst. — Der *Caprinsäureamyläther* $C_{10}H_{19}O_2.C_5H_{11}$ auf analoge Weise wie der vorige Aether dargestellt, siedet unter partieller Zersetzung von 275 bis 290°. Er ist eine farblose Flüssigkeit von sehr schwachem Geruch, leichter als Wasser und darin unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das *Caprinylchlorid* $C_{10}H_{19}O.Cl$ erhält man am besten durch Versetzen von 5 Th. bis zum beginnenden Schmelzen erwärmter Capronsäure mit 6 Th. Phosphorsuperchlorid. Es zersetzt sich beträchtlich beim Destilliren und siedet über 200°. Das mit Wasser geschüttelte Chlorid ist eine schwach aromatisch, nicht stechend riechende Flüssigkeit. Es ist schwerer als Wasser und setzt sich damit sehr bald unter starker Wärmeentbindung in Caprinsäure und Salzsäure um. Alkohol wirkt ebenfalls heftig darauf ein. — Versuche, *Caprinsäureanhydrid* darzustellen, blieben ohne entscheidendes Resultat.

---

Aromatische Säuren. Dibenzoyl, versuchte Darstellung.

Th. Zincke (1) hat das *Dibenzoyl* $C_6H_5$-$CO$-$CO$-$C_6H_5$, das sich nach Brigel (2) bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylchlorid bilden soll, ebenso wenig nach dieser Methode erhalten können als Jena (3). Auch andere Versuche zur Darstellung desselben waren erfolglos. Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Silber oder Kupfer

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 842; Chem. Centr. 1871, 796. — (2) Jahresber. f. 1865, 328. — (3) Jahresber. f. 1870, 686.

wird dieses kaum angegriffen. Zinkstaub dagegen wirkt schon in der Kälte energisch ein, aber die Zersetzung ist eine tief eingreifende, und konnten bestimmte Verbindungen nicht erhalten werden. Dibenzyl wird von Chromsäuregemisch erst nach längerem Kochen unter Bildung einer geringen Menge von Benzoësäure angegriffen. Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. wirkt auf Dibenzyl schon nitrirend ein, verdünnte ist fast ohne Wirkung.

Nach A. Weddige (1) entsteht bei Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat auf Bezoylchlorid nicht, wie man erwarten sollte, als Hauptproduct Thiobenzoësäure, sondern ein gegen kalte Alkalien indifferenter Körper, welcher aus Alkohol in blaſsrothen Nadeln krystallisirt. Er hat dieselbe Zusammensetzung wie das von Liebig und Wöhler aus Schwefelblei und Benzoylchlorid dargestellte *Schwefelbenzoyl*, womit auch sein chemisches Verhalten im Einklange steht. Benzoylchlorid gegen Kaliumsulfhydrat.

Geuther (2) hat früher nachgewiesen, daſs bei Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzoësäureäthyläther als Hauptproducte der Reaction benzoës. Natrium und Aethyläther entstehen und hat nun Schiele (3) veranlaſst, die dabei auftretenden Nebenproducte zu untersuchen. Schiele fand, daſs dabei Ameisensäure, ein bei circa 217⁰ siedendes, der Formel $C_{26}H_{36}O_{3}$ (oder vielleicht $C_{26}H_{34}O_{3}$) entsprechendes Oel und eine über 360⁰ siedende zähe Masse entsteht. Die Analyse der letzteren Verbindung führte zu der Formel $C_{37}H_{36}O$. Benzoësäureäther gegen Natriumäthylat.

Ed. Angerstein (4) hat nachgewiesen, daſs die nach Peligot (5) durch Einwirkung von Bromdampf auf vollständig trockenes benzoës. Silber dargestellte *Monobrom-* Benzoësäurederivate.

(1) J. pr. Chem. [2] **4**, 59; im Ausz. Chem. Soc. J. [2] **9**, 900; Bull. soc. chim. [2] **16**, 829. — (2) Jahresber. f. 1868, 513. — (3) J. pr. Chem. [2] **4**, 445; Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. **7**, 126. — (4) Ann. Chem. Pharm. **159**, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 555. — (5) Ann. Chem. Pharm. **28**, 246.

Benzoësäurederivate. *benzoësäure* identisch ist mit der bekannten, aus Brom und Benzoësäure dargestellten Säure (Schmelzp. 152 bis 153°). Angerstein hat ferner gezeigt, dafs bei Behandlung der β-Bromnitrobenzoësäure (Schmelzp. 140 bis 141°) mit Zinn und Salzsäure nur *eine* Amidosäure, die *Metaamidobenzoësäure*, entsteht. — Behufs Darstellung der *Dibrombezoësäure* empfiehlt es sich von der Benzoësäure auszugehen, da in diesem Falle die Menge des bei Einwirkung des Broms als Nebenproduct auftretenden Bromanils $C_6Br_4O_2$ viel geringer ist als bei Anwendung von Monobrombenzoësäure. 5 g Benzoësäure werden mit 13·1 g Brom in zugeschmolzenen Glasröhren, die zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind, so lange auf 200 bis 230° erhitzt, bis die Farbe des Broms fast ganz verschwunden ist. Die von der wässerigen Flüssigkeit getrennte rohe Dibrombenzoësäure wird durch längeres Kochen mit kohlens. Baryum in das Baryumsalz übergeführt. Zur Gewinnung der in der abgegossenen wässerigen Flüssigkeit gelösten Dibrombenzoësäure übersättigt man mit Natronlauge, wobei sich durch Bildung von bromanils. Natrium $C_6Br_2O_4Na_2$ die Lösung violett färbt, fällt durch Salzsäure die Dibrombenzoësäure aus und verwandelt diese ebenfalls in das Baryumsalz. Es ist sehr schwierig aus dem so erhaltenen rohen Baryumsalz, das mono- und tribrombenzoës. Baryum enthält, das dibrombenzoës. Baryum zu isoliren. Beim Umkrystallisiren scheidet sich zuerst das tribrombenzoës. Salz aus; die mittleren Krystallisationen sind ziemlich reines dibrombenzoës. Baryum und können durch Umkrystallisiren vollständig gereinigt werden. Die hieraus mit Salzsäure abgeschiedene Dibrombenzoësäure bildet kleine Nadeln, die bei 223 bis 227° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, leicht in Aether und Alkohol, woraus sie bei langsamem Verdunsten in feinen büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Das *Baryumsalz* $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba + 2H_2O$ bildet feine durchsichtige kurze Nadeln, die bei der gering-

sten Verunreinigung undurchsichtig und gekrümmt erscheinen. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Das *Natriumsalz* ist leicht löslich und krystallisirt schlecht. Das *Calciumsalz* krystallisirt in glänzenden Blättchen. Das hellgrüne *Kupfersalz* wird aus einer Lösung von dibrombenzoës. Ammonium mit essigs. Kupfer gefällt. Das *Silbersalz* ist ein weifser Niederschlag. Bei Versuchen, durch Einwirkung von Bromdämpfen auf brombenzoës. Silber Dibrombenzoësäure darzustellen, fand durchaus keine weitere Bromsubstitution statt und entstand dabei neben Bromsilber in sehr geringer Menge ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, die Augen stark angreifendes Oel. *Dibromnitrobenzoësäure* $C_6H_2Br_2(NO_2)(COOH)$ erhält man durch Eintragen von Dibrombenzoësäure in möglichst concentrirte erwärmte Salpetersäure und Verdampfen der überschüssigen Säure. Der Rückstand wird in das Natriumsalz verwandelt, dieses aus Wasser umkrystallisirt, wobei die ersten Krystallisationen und die letzten Mutterlaugen entfernt werden, und aus dem reinen Salz die Säure mit Salzsäure gefällt. Sie ist ziemlich schwer in Wasser löslich und krystallisirt daraus in weifsen Nadeln, die nicht unzersetzt flüchtig sind und bei starkem Erhitzen verpuffen. Schmelzp. 162°. Das *Natriumsalz* krystallisirt mit 3 Mol. $H_2O$. Bei raschem Erkalten concentrirter Lösungen bilden sich grofse glänzende Blättchen, während es sich aus verdünnteren meist in langen feinen Nadeln ausscheidet. Es ist für ein Alkalisalz einer aromatischen Säure in Wasser schwer löslich. Das zwischen Papier geprefste Salz besitzt starken Seideglanz. Bei starker Erhitzung verpufft es. Das *Baryumsalz* $(C_7H_2Br_2[NO_2]O_2)_2Ba + 2H_2O$ krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln. Das *Strontiumsalz* bildet lange haarartige stark seideglänzende Nadeln. Das *Silbersalz* bildet schwer lösliche aus mikroskopischen Nadeln bestehende Flocken, die sich am Licht bräunen. Das *Kupfersalz* ist ein schwer löslicher hellgrüner Niederschlag, *das Bleisalz* ein weifses Pulver. — Wird die Dibromnitrobenzoësäure

Benzoësäure-derivate.

nicht zu lange mit Zinn und rauchender Salzsäure gekocht und nachher die etwas abgekühlte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so scheidet sich die sehr schwer lösliche *Dibromamidobenzoësäure* $C_6H_2Br_2(NH_2)(COOH)$ ab, die durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten wird. So dargestellt bildet sie weifse, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Flocken. Aus wasserhaltigem heifsem Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, scheidet sie sich in deutlichen Nadeln aus. Mit Salzsäure verbindet sie sich nicht. Schmelzp. 196°. Sie ist nicht unzersetzt flüchtig. — Wird die von der abgeschiedenen Dibromamidobenzoësäure abfiltrirte Flüssigkeit mit Soda gefällt, darauf eingedampft und mit Essigsäure angesäuert, so scheidet sich auf Zusatz von essigs. Kupfer das Kupfersalz der *Metaamidobenzoësäure* aus. Die daraus mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene sublimirte Säure schmolz bei 140 bis 143° und konnte leicht durch Lösen in Salzsäure und Behandlung der Lösung mit wenig salpetrigs. Kalium in Salicylsäure übergeführt werden. Auch bei Behandlung mit Natriumamalgam geht die Dibromnitrobenzoësäure in Metaamidobenzoësäure über (1).

Brombenzoësäure.

L. H. Friedburg (2) hat in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Hübner und Petermann (3) nachgewiesen, dafs bei Einwirkung von Brom auf Benzoësäure nur *eine* bei 155° schmelzende (4) *Monobrombenzoësäure* entsteht, während v. Richter (5) angab auf diese Weise zwei isomere Monobrombenzoësäuren erhalten zu haben (6).

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 65; Chem. Soc. J. [2] 9, 368. — (2) Ann. Chem. Pharm. 158, 19; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 65. — (3) Jahresber. f. 1868, 552. — (4) Benzoësäure enthaltende Orthomonobrombenzoësäure schmilzt viel niedriger. Friedburg hat für verschiedene Gemenge beider Säuren den Schmelzpunkt ermittelt. Ein Gemenge von 10 Th. Monobrombenzoësäure mit 2 Th. Benzoësäure schmolz bei 115°, ein Gemenge von 1 Th. Monobrombenzoësäure mit 2 Th. Benzoësäure bei 96° u. s. w. — (5) Jahresber. f. 1869, 557. — (6) Friedburg führt an, dafs Er beim Schmelzen dieser Orthomonobrombenzoësäure mit Kali Salicylsäure und eine bei circa 250° schmelzende Säure

Brombenzoësäure.

Friedburg hat ferner durch Wiederholung der Versuche von Hübner, Ohly und Philipp (1) die Richtigkeit Ihrer Angabe constatirt, daſs bei Einwirkung von Salpetersäure auf diese Monobrombenzoësäure zwei isomere *Bromnitrobenzoësäuren* gebildet werden. — Wird Benzamid (2) mit der nöthigen Menge von Brom und Wasser einen Arbeitstag hindurch auf 120° erhitzt, so erhält man neben Bromammonium bei 155° schmelzende Monobrombenzoësäure (3) :



$$C_6H_5.CO(NH_2) + Br_2 + H_2O = C_6H_4Br.COOH + NH_4Br.$$

Aus der Bildung der Orthomonobrombenzoësäure durch Einwirkung von Brom auf benzoës. Silber (4), auf Benzoësäure und auf Benzamid folgt, daſs die Atomgruppen COOAg, COOH und $CONH_2$ das Brom bei seinem Eintritt in den Benzolkern in derselben Weise beeinflussen. — Wird Benzonitril mit äquivalenten Mengen von Brom in zugeschmolzenen Röhren behandelt und nach beendigter Einwirkung der Röhreninhalt mit Aetzkali und Wasser gekocht, so scheidet sich ein röthlichbrauner dick-

erhalten habe, „die Paraoxybenzoësäure sein konnte". L. Barth bemerkt hierzu (in der S. 619 angeführten Abhandlung), daſs man zwar aus reiner bei 153 bis 154° schmelzender Brombenzoësäure durch Behandlung mit Kali stets eine gewisse kleine Menge Salicylsäure (einige Milligramme aus 10 g Brombenzoësäure) erhalte, aber als Hauptproduct entstehe bei 200° schmelzende Oxybenzoësäure, wie dieſs auch schon v. Richter (Jahresber. f. 1869, 558) gefunden habe. Aus 10 g Brombenzoësäure erhielt Barth 5 g Oxybenzoësäure. — (1) Jahresber. f. 1866, 348. — (2) Das *Benzamid* wurde durch Behandlung von Benzoylchlorid (aus Benzoësäure und $PCl_5$) mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak dargestellt und durch Umkrystallisiren in farblosen glänzenden Krystallen rein erhalten, die bei 125° schmolzen, während Liebig und Wöhler (Ann. Chem. Pharm. **3**, 268) den Schmelzpunkt desselben zu 115° angaben. — (3) Reinecke (Jahresber. f. 1866, 341) gab an, daſs beim Kochen von Benzamid mit Brom und Wasser neben Monobrombenzoësäure und Bromammonium noch eine bei 200° schmelzende, vermuthlich isomere Säure entstehe. Friedburg vermuthet, daſs Reinecke durch Anwendung von überschüssigem Brom noch bromreichere Säuren erhalten habe. — (4) Dieser Bericht S. 601.

Brombenzoësäure.

flüssiger Körper ab, aus dessen alkoholischer Lösung Wasser eine mikrokrystallinische Verbindung ausfällt, die schwer zu reinigen ist. Durch Kalilauge wird sie selbst bei 120° kaum angegriffen, eben so wenig durch Oxydationsmittel. Aus der Kalilauge konnte eine kleine Menge einer bei 230 bis 235° schmelzenden Säure abgeschieden werden. Es scheint demnach, als verhalte sich das CN im Benzol gegen Brom wie das $CH_3$ und bedinge die Bildung von *Parabrombenzoësäure*. Friedburg versuchte ferner nach der Methode von Griefs aus Anthranilsäure Metabrombenzoësäure darzustellen. Es gelang jedoch nicht, durch Zusammenbringen von schwefels. Anthranilsäure mit salpetrigs. Kalium in der Kälte die Diazoverbindung der Anthranilsäure zu erhalten. Daher wurde eine kalt gehaltene wässerige Lösung von Bromwasserstoff von bekanntem Gehalt zu der kalten Lösung der Anthranilsäure und salpetrigen Säure gesetzt. Die Bromwasserstoffsäure schien eine lebhafte Stickstoffentwickelung zu veranlassen; in der entstandenen Lösung konnte aber nur Salicylsäure und Nitrosalicylsäure aufgefunden werden. Vgl. S. 607.

Orthobrombenzoësäure gegen $PCl_5$.

Bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Orthobrombenzoësäure bildet sich nach Versuchen von Fr. C. G. Müller (1) *Monobrombenzoylchlorid* $C_6H_4Br.COCl$ als schwere, wasserhelle, stark lichtbrechende, constant bei 230° (uncorr.) siedende Flüssigkeit, deren Geruch an gedämpfte Rüben erinnert. Es zersetzt sich ziemlich schnell mit Wasser und an der Luft. Als es mit Phosphorsuperchlorid sechs Tage lang auf 200° erhitzt wurde, trat freies Brom auf und Alles ging bei nachheriger Destillation bis 239° über, wonach sich die erwartete Verbindung $C_6H_4Br.CCl_3$ nicht gebildet hatte.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 301; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 627; Bull. soc. chim. [2] 16, 322; Chem. Soc. J. [2] 9, 1055.

Nach E. Ador und V. Meyer (1) krystallisirt der durch Einwirkung von Jodmethyl auf brombenzoës. Silber entstehende *Brombenzoësäuremethyläther* aus Alkohol in harten durchsichtigen Tafeln, die bei 31 bis 32° schmelzen. Brombenzoësäuremethyläther.

V. v. Richter (2) hat die *Metabrombenzoësäure*, welche Er (3) aus dem Bromnitrobenzol vom Schmelzpunkt 56° vermittelst Cyankalium erhielt, auch aus Anthranilsäure dargestellt. Das salpeters. Salz der letzteren wurde mit Wasser übergossen, mit salpetriger Säure bis zur Lösung behandelt und mit Bromwasser das sich in rothen harten ziemlich löslichen Krystallen ausscheidende Diazoperbromid gefällt. Dieses wurde mit Alkohol (88 und 96 Proc.) übergossen und bei gelinder Wärme zersetzt, verdunstet, der Rückstand mit alkoholischem Kali zur Zersetzung des Brombenzoësäureäthers gekocht, darauf mit Säure gefällt und die Lösung in kohlens. Ammoniak zur Entfärbung mehrmals mit Salzsäure gefällt, in kohlens. Ammoniak gelöst und mit Thierkohle gekocht. Die Säure schmolz bei 137°, sublimirte in flachen bei 138° schmelzenden Nadeln (4). Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Salicylsäure, welche auch durch Zersetzen des Diazoperbromids mit Wasser erhalten wurde. Das in Wasser sehr leicht lösliche nach dem Trocknen bei 130° wasserfreie Baryumsalz scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in Warzen ab. Das Calciumsalz $(C_7H_4BrO_4)_2Ca + 2H_2O$ ist weniger löslich und bildet krystallinische Krusten. — Beim *Kochen* des Perbromids der Diazobenzoësäure aus Anthranilsäure mit Alkohl (96 Proc.) erhielt v. Richter neben Metabrombenzoësäure (die bei 139° schmolz) eine Säure, welche ein Metabrombenzoësäure.

(1) In der S. 684 angeführten Abhandlung. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 465; Zeitschr. Chem. 1871, 440. — (3) Dieser Bericht S. 432. — (4) v. Richter gab früher (Jahresber. f. 1869, 557) den Schmelzpunkt der Metabrombenzoësäure zu 90° an und schreibt diefs einer geringen Beimengung von Benzoësäure oder gebromten Benzoësäuren zu.

schwerer lösliches Natriumsalz $G_7H_4BrNaΘ_2 + H_2Θ$ bildete, daraus abgeschieden über 220° schmolz und demnach wahrscheinlich Parabrombenzoësäure war. Er nimmt an, dafs unter diesen Bedingungen die Metasäure sich theilweise zu Parasäure umsetzte. Die Bildung der letzteren wurde nicht bei der Zersetzung des Diazoperbromids *in gelinder Wärme* wahrgenommen.

Jodsalylsäure.

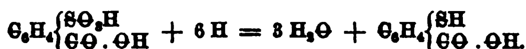
P. Griefs (1) hat *Jodsalylsäure* durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf schwefels. Diazosalylsäure (aus Anthranilsäure) erhalten. Sie krystallisirt in langen weifsen, leicht sublimirbaren Nadeln, welche ziemlich schwer in heifsem und sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind, von Alkohol und Aether aber schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen werden. Sie schmilzt bei 152°.

Metajodbenzoësäure.

V. v. Richter (2) stellte die *Metajodbenzoësäure*, welche Er (3) aus Jodnitrobenzol (Schmelzp. 35 bis 36°) mittelst Cyankalium erhielt, auch aus Anthranilsäure dar, indem Er das mit wenig Wasser übergossene salpeters. Salz derselben mit salpetriger Säure behandelte, die Lösung mit Jodwasserstoffsäure fällte, die ausgeschiedene Masse in kohlens. Ammoniak löste, mit Thierkohle kochte und mit Salzsäure fällte. Das Filtrat enthielt Benzoësäure. Die Metajodbenzoësäure sublimirt in feinen Nadeln, krystallisirt aus Wasser in feinen federartig gruppirten Nadeln, schmilzt bei 157° und liefert beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure. Das Baryumsalz ist sehr leicht löslich und krystallisirt aus Wasser in grofsen Nadeln oder Prismen, $(G_7H_4JΘ_2)_2Ba + 6H_2Θ$, die über Schwefelsäure alles Wasser abgeben. Das schwer lösliche Calciumsalz enthält 2 Mol. $H_2Θ$, die es auch über Schwefelsäure nicht verliert.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 521; Chem. Centr. 1871, 469; Bull. soc. chim. [2] 16, 137. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 554. — (3) Dieser Bericht S. 433.

E. Ador (1) hat die von Hübner und Upmann (2) durch Behandeln von Sulfobenzoësäurechlorid $C_6H_4\begin{cases}SO_2Cl\\COCl\end{cases}$ mit nascirendem Wasserstoff erhaltene *Thihydrobenzoësäure* durch Schmelzen von sulfobenzoës. Kalium mit ameisens. Natrium dargestellt : Thihydrobenzoësäure.



$$C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\CO.OH\end{cases} + 6H = 3H_2O + C_6H_4\begin{cases}SH\\CO.OH.\end{cases}$$

Gleiche Theile beider Verbindungen werden in einer Porzellanschale so lange geschmolzen, bis die Masse dunkelbraun erscheint. Aus der wässerigen Lösung der Schmelze fällt Salzsäure die unreine Thihydrobenzoësäure in gefärbten Flocken. Die ammoniakalische Lösung derselben wird mit Thierkohle behandelt, aus der wieder abgeschiedenen Säure beigemengte Benzoësäure durch längeres Kochen mit Wasser verflüchtigt und darauf in das Baryumsalz verwandelt. Das thihydrobenzoës. Baryum scheidet sich beim Abdampfen der wässerigen Lösung zuerst in Flocken aus, während isophtals. Baryum (3) in Lösung bleibt und nachher daraus in Nadeln krystallisirt. Die Thihydrobenzoësäure krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln. Sie ist in Wasser kaum, in Alkohol schwer, in Aether ziemlich leicht löslich. Schmelzpunkt 241° (uncorr.). Das *Baryumsalz* enthält $2^1/_2$ Mol. $H_2O$. Das *Eisensalz*, dargestellt durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Eisenchlorid, ist ein gelbgrüner krystallinischer Niederschlag. Das *Silbersalz* ist ein amorpher weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Wie schon S. 438 erwähnt erhielt Th. Zincke durch Oxydation von Benzyltoluol die *Benzoylbenzoësäure* $C_{14}H_{10}O_3$ $= C_6H_5\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2H$. Zur Darstellung derselben kocht man Benzyltoluol in Mengen von 10 g mit einem Gemisch Benzoylbenzoësäure.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 622 (Corresp.); im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 602; Bull. soc. chim. [2] **16**, 328. — (2) Jahresber. f. 1870, 691. — (3) Jahresber. f. 1870, 683.

Benzoylbenzoësäure. von 60 g Kaliumdichromat, 90 g Schwefelsäure und 270 g Wasser 2 bis 3 Tage lang am Rückflufskühler, digerirt die entstehende schmutzig grüne oder graue Verbindung der Säure mit Chromoxyd, welche nicht durch Natriumcarbonat zersetzt wird, mit verdünnter Kali- oder Natronlauge und fällt nach dem Filtriren mit Salzsäure die Benzoylbenzoësäure aus. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser ist sie nahezu rein und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser, oder durch Zersetzen des Barytsalzes mit einer stärkeren Säure völlig rein erhalten. Aufser dieser Säure entsteht bei der Oxydation des Benzyltoluols noch Kohlensäure, Benzoësäure, Essigsäure und Methylbenzophenon (1), das sich bei der Digestion der Chromverbindung mit Natronlauge als aufschwimmendes Oel abscheidet (s. S. 536). Die Benzoylbenzoësäure bildet, in der Kälte aus den Lösungen ihrer Salze abgeschieden, nach dem Trocknen ein lockeres weifses Pulver; beim Fällen aus heifser Lösung erhält man seideglänzende Nadeln. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, etwas leichter in heifsem und krystallisirt beim Erkalten einer solchen Lösung in glänzenden Blättchen aus. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, Toluol, Cloroform und verdünnter Essigsäure. Aus heifsem verdünntem Alkohol, Cloroform oder Toluol scheidet sie sich beim Erkalten in dünnen atlasglänzenden Blättchen ab; aus heifser verdünnter Essigsäure krystallisirt sie in langen Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Färbung auf. Sie schmilzt bei 194° (uncorr.), erstarrt beim Erkalten krystallinisch und sublimirt bei stärkerer Hitze in breiten glänzenden, oft verästelten Blättchen, welche

(1) Aus dem Auftreten dieses Körpers und aus der Nichtbildung von Benzylbenzoësäure (s. u.) geht hervor, dafs bei der Oxydation des Benzyltoluols durch Chromsäure zunächst die Gruppe $CH_2$ in $CO$ und dann die Methylgruppe in Carboxyl verwandelt wird.

der sublimirten Benzoësäure gleichen. Die Salze der Benzoylbenzoësäure krystallisiren fast alle gut. Das *Baryumsalz* $Ba(C_{14}H_9O_3)_2 + 2 H_2O$ ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heifsem und krystallisirt aus der heifsen Lösung in baum- oder büschelförmig gruppirten Nadeln oder Blättchen, die ihre 2 Moleküle $H_2O$ bei 150 bis 160° verlieren. Absoluter Alkohol löst es nicht, verdünnter in geringer Menge. Beim Einkochen der Lösung scheiden sich glänzende Blättchen eines wasserfreien Salzes aus. Das *Calciumsalz* $Ca(C_{14}H_9O_3)_2 + 2 H_2O$ gleicht dem Baryumsalz. Das durch Fällung des Calciumsalzes mit Silbernitrat dargestellte *Silbersalz* $Ag . C_{14}H_9O_3$ ist ein weifses amorphes Pulver, das sich sehr wenig in siedendem Wasser löst und sich daraus in kleinen Nadeln abscheidet. Gegen Licht und Wärme ist es wenig empfindlich. Die Benzoylbenzoësäure nimmt unter geeigneten Bedingungen zwei Atome Wasserstoff auf und geht in *Benzhydrylbenzoësäure* $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5\text{-}CH(OH)\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2H$ über. Am Leichtesten gelingt diese Umwandlung durch andauerndes Behandeln einer wässerig-alkoholischen Lösung mit Zink und Salzsäure; andere Reductionsmittel, wie Natriumamalgam, Zinn und Salzsäure erwiesen sich unwirksam. Die ausgeschiedene Säure ist nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser vollkommen rein. Aus den Lösungen ihrer Salze durch stärkere Säuren frei gemacht scheidet sie sich Anfangs milchig aus, bald aber bilden sich kleine verwachsene Nadeln. In Wasser, besonders in heifsem, ist sie viel löslicher als die Benzoylbenzoësäure und krystallisirt beim Erkalten der heifsen Lösung in baumartig verzweigten Nadeln, die unter dem Mikroskop als gezackte Blättchen erscheinen. In absolutem Alkohol und in Aether ist sie leicht, in Chloroform und in Toluol dagegen schwer löslich. Sie schmilzt bei 164 bis 165° (uncorr.), erstarrt wieder krystallinisch, sublimirt aber nicht, sondern zersetzt sich unter Abgabe eines ölförmigen Körpers, indem ein rothes sprödes Harz zurükbleibt; bei 200° ist sie noch

Benzhydrylbenzoësäure.

farblos. Beim Uebergiefsen mit conc. Schwefelsäure färbt sie sich sofort orangeroth oder gelbroth und löst sich mit dieser Farbe auf. Die Lösung trübt sich nach einigen Stunden und wird mifsfarbig. Beim Erhitzen mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure geht sie ohne Bildung von Nebenproducten in Benzoylbenzoësäure über. Das *Baryumsalz* $Ba(C_{14}H_{11}O_3)_2$ krystallisirt beim langsamen Verdampfen der wässerigen Lösung in langen, harten, sternartig gruppirten Nadeln und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Das *Calciumsalz* $Ca(C_{14}H_{11}O_3)_2 + 5\,H_2O$ krystallisirt beim Erkalten einer heifsen concentrirten Lösung in wawellitartigen weifsen Nadeln, verliert bei 160° alles Krystallwasser und verwittert schon etwas über Schwefelsäure. Das *Silbersalz* $AgC_{14}H_{11}O_3$ ist ein weifser, in sehr vielem heifsem Wasser löslicher Niederschlag, der am Licht und beim Erhitzen auf 100° sich röthlich färbt. — Beim mehrstündigen Erhitzen der Benzhydrylbenzoësäure mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) auf 160° geht sie

**Benzylbenzoësäure.**

ohne Bildung von Nebenproducten in *Benzylbenzoësäure* $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2H$ über. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt, löst die Säure in Natriumcarbonatlösung und fällt mit Salzsäure. Die in der Kälte gefällte Säure bildet nach dem Trocknen ein weifses lockeres Pulver. Sie ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem löslich, aus dem sie in mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Leicht löslich ist sie in Alkohol, Aether und Chloroform. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten verdünnter Alkohol, aus welchem sie in nachenförmigen Blättchen oder Nadeln von schönem Atlasglanz krystallisirt. Sie schmilzt bei 154 bis 155° (uncorr.) und sublimirt in höherer Temperatur in breiten glänzenden Nadeln. In $H_2SO_4$ ist sie ohne Färbung löslich. Beim Kochen mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure geht sie in Benzoylbenzoësäure über. Sie entsteht auch bei der Oxydation des Benzyltoluols mit verdünnter Salpetersäure neben Benzoylbenzoësäure und anderen Nebenproducten, so dafs sich dieser Weg zur Darstellung weniger

eignet. Die Salze der Benzylbenzoësäure krystallisiren nicht, sondern scheiden sich in Körnern oder Krusten aus. Nur einmal wurde gelegentlich der Darstellung der Säure mittelst Salpetersäure ein in Blättchen krystallisirendes *Baryumsalz* $Ba(C_{14}H_{11}O_2) + 2 H_2O$ erhalten. Sonst scheidet sich dieses wasserfrei in Körnern ab. In heifsem Wasser ist es ziemlich löslich, schwieriger in kaltem Wasser und in verdünntem Alkohol. Das *Calciumsalz* $Ca(C_{14}H_{11}O_2)$ gleicht dem Baryumsalz und ist leichter in Wasser löslich als dieses. Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert es Benzylbenzol. Das *Silbersalz* $Ag(C_{14}H_{11}O_2)$ ist ein weifser, sich leicht röthlich färbender Niederschlag, der in Wasser, auch in heifsem, fast unlöslich ist.

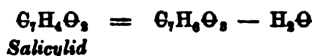
Benzilsäure.

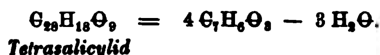
Bezüglich der mit der Benzhydrylbenzoësäure isomeren *Benzilsäure* $C_{14}H_{12}O_3$ bestätigt Zincke im Wesentlichen die Angaben von Jena (1). Sie schmilzt bei 150°, färbt sich jedoch noch nicht bei 110° röthlich, wie Jena angiebt, sondern schmilzt zu einem farblosen Oel, das nicht wieder krystallinisch erstarrt und erst bei 170 bis 180° eine tiefrothe Farbe annimmt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit purpurrother Farbe, welche sich lange Zeit unverändert hält. Es gelang nicht aus der Benzilsäure oder der Diphenylessigsäure eine Säure von der Formel $C_{14}H_{10}O_3$ darzustellen. Zincke hält es für möglich, dafs die Benzilsäure eine zweite Modification der Benzhydrylbenzoësäure sei, und dafs die Verschiedenheit beider durch die relative Stellung der Carboxylgruppe, welche 1 Atom H in Einem der Phenyle ersetzt, bedingt werde.

Salicylsäure gegen $POCl_3$.

Nach H. Schiff (2) liefert die *Salicylsäure* bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid condensirte Verbindungen. Der in heifsem Wasser unlösliche Theil des Productes enthält zwei Verbindungen :

(1) Jahresber. f. 1870, 708. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 969.




Ersteres krystallisirt aus kochendem Weingeist; letzteres ist ein festes brüchiges Harz. Auch *Nitrosalicylsäure* ist der Reaction des Pphosphorchlorides zugänglich. *Salicylaldehyd* giebt ein purpurrothes, nicht krystallisirendes Condensationproduct, welches sich in Alkalien mit prachtvoll violetter Farbe löst.

Salicylsäure gegen $PBr_5$.

L. H. Friedburg (1) bestätigt die Angabe von Henry (2), dafs bei Einwirkung von Phosphorsuperbromid auf Salicylsäure nicht Bromsalylsäure, sondern *Bromsalicylsäure* entsteht. Auch wenn der Methyläther der Salicylsäure mit $PBr_5$ auf 150° erhitzt wird, entsteht keine Bromsalylsäure.

Nitranissäure gegen Salpeterschwefelsäure.

A. Engelhardt und P. Latschinoff (3) haben durch Uebergiefsen von Nitranissäure (207 g) mit einem Gemenge von Salpetersäure (1000 g v. 40° B) und Schwefelsäure (1000 g) und einstündiges Kochen der unter starker Erwärmung entstehenden Lösung *Di-* und *Trinitroanisol, Chrysanissäure, Dinitrophtalsäure, Pikrinsäure* und eine vierte Säure x erhalten (4). Beim Kochen des Gemisches schied sich eine Oelschicht ab und beim Erkalten erstarrte das Ganze. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser enthielt der Rückstand die vier erstgenannten Körper, die wässerige Lösung (neben wenig Chrysanissäure und Dinitrophtalsäure) die beiden letzteren. Aus diesem Rückstand wurden die Säuren mit Soda ausgezogen und durch ihre Ammoniaksalze getrennt. Aus der Mutterlauge des schwer löslichen chrysaniss. Ammoniaks fällt man die Dinitrophtalsäure mit Chorbaryum,

(1) In der S. 604 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1869, 568. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 262; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 547; Bull. soc. chim. [2] 16, 323. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 406.

entzieht dem Niederschlag durch Auskochen mit Wasser das chrysaniss. Baryum, zersetzt das unlösliche Baryumsalz der Dinitrophtalsäure mit Wasser und krystallisirt die Säure aus Wasser um. Die in der wässerigen Lösung enthaltene Pikrinsäure und Säure x wurden mit Ammoniak gesättigt, die durch Verdampfen erhaltenen Salze mit Salpetersäure zerlegt, die freien Säuren an Baryt gebunden und die grofsen Krystalle des pikrins. Baryums aus dem Brei des Baryumsalzes des Säure x ausgelesen. Diese Säure ist in Wasser leichter löslich als die Chrysanissäure und Dinitrophtalsäure. Ihr Ammoniaksalz ist so leicht löslich wie pikrins. Ammoniak und krystallisirt in Blättchen. Das Baryumsalz ist schwer löslich und krystallisirt in zarten, gelben, mikroskopischen Härchen, so dafs selbst ziemlich verdünnte Lösungen völlig zum Brei erstarren.

L. Barth und K. Senhofer (1) haben durch Schmelzen der von Ihnen (2) beschriebenen Disulfobenzoësäure $C_6H_3(COOH)(SO_2OH)_2$ mit Kali eine neue *Dioxybenzoësäure* $C_6H_3(OH)_2(COOH)$ erhalten. Die Schmelze färbt sich zuerst röthlich, dann grünlich, dann wieder röthlich, worauf eine Wasserstoffentwickelung eintritt und der Prozefs unterbrochen wird. Durch Ausschütteln der mit Schwefelsäure angesäuerten Schmelze mit Aether erhält man die Dioxybenzoësäure in fast genau der Theorie entsprechender Menge. Nach dem Umkrystallisiren bildet sie zolllange massive Prismen oder lange dünne concentrisch gruppirte Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich, in heifsem sehr leicht löslich sind, sich auch sehr leicht in Alkohol und Aether lösen. Sie schmilzt erst oberhalb 220°, doch ist ihr Schmelzpunkt nicht genau zu bestimmen, da bei dieser Temperatur ein Theil sublimirt, ein Theil sich zer-

Dioxybenzoësäure.

(1) Ann. Chem. Pharm. **159**, 217; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 157; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 631; Zeitschr. Chem. 1871, 426; Chem. Centr. 1871, 580; Bull. soc. chim. [2] **16**, 334; Chem. Soc. J. [2] **9**, 828. — (2) Dieser Bericht: „Sulfosäuren“.

Dioxybenzoësäure.

setzt. Sie krystallisirt mit $1^1/_2$ Mol. $H_2\Theta$, verwittert an trockener Luft und ist bei 100° getrocknet wasserfrei. In Schwefelsäure löst sie sich beim Erwärmen mit rother Farbe auf und beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser fallen schön grüne, undeutlich krystallinische Flocken aus. Das *Natriumsalz* $\Theta_7H_5\Theta_4 . Na + H_2\Theta$ krytallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln, die ihr Krystallwasser bei 150° verlieren. Das *Ammoniumsalz* ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in farblosen Nadeln. Das *Baryumsalz* $(\Theta_7H_5\Theta_4)_2Ba + 4H_2\Theta$ stellt warzige Aggregate dar, die unter dem Mikroskop die Form von (wahrscheinlich) quadratischen Pyramiden zeigen. Das Krystallwasser entweicht bei 110° nicht vollständig. Das *Cadmiumsalz* $(\Theta_7H_5\Theta_4)_2\Theta d + 4^1/_2 H_2\Theta$ bildet nach dem Umkrystallisiren 1—2''' lange Nadeln, bei 105° getrocknet ist es wasserfrei. Das *Kupfersalz* $(\Theta_7H_5\Theta_4)_2\Theta u + 6^1/_2H_2\Theta$ scheidet sich beim Vermischen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfervitriol in kleinen, unter sich verwachsenen Nädelchen aus, die in Wasser ziemlich löslich sind und ihr Krystallwasser bei 105° verlieren. Das *Silbersalz* $\Theta_7H_5\Theta_4 . Ag + H_2\Theta$ ist ein weifser krystallinischer, aus mikroskopischen Täfelchen bestehender Niederschlag. Eisenchlorid giebt mit der Säure keine Färbung, Bleizucker keine Fällung. Basische Salze konnten nicht erhalten werden. Der *Aethyläther* $\Theta_7H_5\Theta_4 . \Theta_2H_5$ entsteht beim Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure. Wird der beim Verdampfen des Alkohols hinterbleibende Syrup aus Wasser umkrystallisirt, so erhält man lange glasglänzende verwachsene Prismen, die schon unter 100° schmelzen. — Durch Zerreiben von Dioxybenzoësaure mit überschüssigem Brom und Umkrystallisiren des nach dem Verjagen des freien Broms bleibenden Rückstandes aus Wasser erhält man grofse tafelförmige Krystalle von *Tribromdioxybenzoësäure* $\Theta_7H_3Br_3\Theta_4$. Sie ksystallisirt ohne Wasser und schmilzt bei 183°. Daneben entsteht in geringer Menge eine weniger gebromte Säure. — Wird die Dioxybenzoësäure für sich destillirt,

so geht zuerst etwas Wasser über, dann folgt in geringer Menge ein krystallinisches gelbgefärbtes Destillat, während der gröfste Theil der Säure verkohlt, indem sich ein scharf kratzender Geruch entwickelt. Kohlensäure tritt dabei nicht auf. Wird das Destillat mit Wasser ausgekocht, der gelbe Rückstand in Alkohol aufgenommen und dieser verjagt, so erhält man eine gelbe Masse, die aus mikroskopischen gekreuzten Prismen besteht. Die Substanz enthält kein Krystallwasser, schmilzt noch nicht bei 320°, sondern wird nur dunkler. Sie löst sich in Schwefelsäure und Alkalien mit rother Farbe und wird aus ersterer Lösung durch Wasser in grünlichgelben Flocken gefällt. Von Wasser wird sie nur spurenweise aufgenommen, auch von Alkohol nur sehr schwierig gelöst. Die Analyse führte zu keinem bestimmten Resultate. Bei der Destillation der Dioxybenzoësäure mit Kalk bildet sich dieser Körper nur spurenweise, der Retorteninhalt verkohlt gänzlich. Auch beim Erhitzen der Dioxybenzoësäure mit Salzsäure auf 200 bis 300° spaltet sich keine Kohlensäure ab; es entsteht dabei jener gelbe Körper. Sehr wahrscheinlich ist die beim Erhitzen von Dioxybenzoësäure mit Schwefelsäure und nachherigem Verdünnen der Lösung mit Wasser entstehende Verbindung identisch damit. — Beim Schmelzen der Disulfobenzoësäure mit ameisens. Kalium wird Isophtalsäure erhalten. Die Carboxylgruppe nimmt also zu einem Schwefelsäurerest die Stellung 1,3 ein. — Die Mutterlaugen von der Darstellung der Dioxybenzoësäure enthalten noch einen durch Bleizucker fällbaren Körper mit rother Eisenreaction, eine in concentrisch gruppirten Nädelchen krystallisirende Verbindung, die, wie es scheint, keine Eisenreaction giebt, und manchmal geringe Mengen von Oxybenzoësäure. Protocatechusäure konnte darin nicht aufgefunden werden. Dioxybenzoësäure.

M. Ascher (1) hat eine neue Dioxybenzoësäure, die 2,4 Dioxybenzoësäure.

(1) Ann. Chem. Pharm. 161, 5; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 649; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 628; Bull. soc. chim. [2] 16, 336.

2, 4 Dioxybenzoësäure. Er als *2, 4 Dioxybenzoësäure* bezeichnet, dargestellt durch Ueberführung der von Beilstein und Kuhlberg (1) beschriebenen Sulfosäure des 1, 4 Nitrotoluols $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3H\\NO_2\end{cases}$ in die Amidosäure, Kochen der daraus erhaltenen Diazoverbindung mit Wasser und Schmelzen der entstandenen Kresolsulfosäure $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3H\\OH\end{cases}$ mit Kali. Durch Schütteln der angesäuerten Schmelze mit Aether erhält man die unreine Säure. Zur Reinigung behandelt man den Aetherrückstand mit Wasser, filtrirt von ungelösten schmierigen Producten, versetzt mit einigen Tropfen einer Lösung von essigs. Blei, fällt durch Schwefelwasserstoff, wobei gleichzeitig die Verunreinigungen mit niedergerissen werden, filtrirt, kocht zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs und zieht mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird noch mit kohlens. Ammoniak geschüttelt, um die letzten Spuren der phenolartigen Körper zu entfernen, die ammoniakalische Lösung dann angesäuert, mit Aether geschüttelt und dieser verdunstet. Man erhält sie so in sternförmig gruppirten Nadeln von der Zusammensetzung $C_7H_6O_4 + 3H_2O$. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, giebt mit Eisenchlorid eine schön rothbraune Färbung und schmilzt im krystallwasserhaltigen Zustand bei 148°. Sie löst sich in Ammoniak mit rother Farbe, die durch Säuren wieder verschwindet. Eine ammoniakalische Silberlösung wird durch die Säure reducirt. Chlorkalk bewirkt eine Rosafärbung. Wird sie längere Zeit bei 120° getrocknet, so verliert sie ihr Krystallwasser und schmilzt nun bei 194°. Sie sublimirt leicht in kleinen weifsen Nadeln. Das *Baryumsalz* $[C_6H_3(OH)_2CO_2]_2Ba$ bildet verwachsene, in Wasser leicht lösliche Nadeln. — Dafs in der Sulfosäure des 1, 4 Nitro-

(1) Jahresber. f. 1869, 398.

toluols, das als Ausgangspunkt zur Darstellung der 2,4 Dioxybenzoësäure diente, die Stellung des Methyls zur Sulfogruppe 1,2 ist, hat Ascher dadurch nachgewiesen, dafs Er diese Nitrotoluolsulfosäure mittelst Schwefelammonium in die Amidotoluolsulfosäure überführte, daraus das Diazoderivat (1) darstellte und die durch Kochen derselben mit Alkohol (unter dem Druck einer Quecksilbersäule von ca. 320 mm) erhaltene Toluolsulfosäure durch Schmelzen mit Kali zunächst in ein Kresol und dann in Salicylsäure überführte. — Ascher versuchte, die erwähnte Toluolsulfosäure durch Destilliren mit Cyankalium und Zersetzen des Nitrils mit alkoholischer Kalilauge in eine Toluylsäure überzuführen, erhielt aber auf diesem Wege nur eine äufserst geringe Menge eines flüssigen Nitrils, das sich mit Kali schwer zersetzte und eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure lieferte.

Protocatechusäure aus Oxybenzoësäure.

L. Barth (2) theilte eine Untersuchung mit über die Umwandlung der Oxybenzoësäure in Protocatechusäure und die Constitution der letzteren. Remsen (3) hat gezeigt, dafs nach Barth's Verfahren dargestellte Oxybenzoësäure stets etwas Paraoxybenzoësäure enthält und Barth bestätigt dies. Fittig (4) zog die Entstehung der Protocatechusäure aus Oxybenzoësäure in Zweifel und nahm an,

(1) Diese *Diazotoluolsulfosäure*, deren Formel höchst wahrscheinlich $C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ SO_3 \\ N{=}N \end{cases}$ ist, löst sich leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol. Ammoniak wirkt schon in der Kälte unter schwacher Gasentwickelung ein, indem zugleich eine rothe Färbung eintritt. Gegen Alkalien ist sie ziemlich beständig und erst beim Erhitzen entwickelt sich unter rother Färbung Stickstoff. Beim Erhitzen verbrennt sie mit schwacher Detonation. Wasser und Säuren zerlegen sie beim Kochen unter reichlicher Stickstoffentwickelung. — (2) Ann. Chem. Pharm. **159**, 230; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 169; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 633; Zeitschr. Chem. 1871, 451; Chem. Centr. 1871, 582; Bull. soc. chim. [2] **16**, 329, Chem. Soc. J. [2] **9**, 829. — (3) Vgl. diesen Bericht : Sulfosäuren. — (4) Zeitschr. Chem. 1871, 181.

Protocatechusäure aus Oxybenzoësäure.

erstere Säure verdanke ihren Ursprung der beigemengten Paraoxybenzoësäure. Barth erhielt nun durch Ueberführen von *reiner* Oxybenzoësäure in die Sulfosäure und Zersetzen derselben mit Kali wieder Protocatechusäure. Bei der Darstellung der letzteren aus Sulfoparaoxybenzoësäure zeigte es sich, dafs dabei die Ausbeute viel schlechter ist, als aus Sulfanissäure, Bromanissäure und Jodparaoxybenzoësäure. Daneben bildete sich noch eine schwerer lösliche, durch Bleizucker fällbare Säure, die mit Eisensalzen eine rothviolette Färbung gab. Beim Destilliren von Protocatechusäure der verschiedensten Abstammung für sich oder mit Bimstein entsteht nur Brenzcatechin. Barth erörtert schliefslich die Constitution der Protocatechusäure. Er ist der Ansicht, dafs ihr die Stellung 1, 3, 4 zukommt (1), was in einem scheinbaren Widerspruch mit der Bildung des Brenzcatechins (2) steht. Man mufs demnach entweder für die Oxybenzoësäure die Stellung 1, 2 oder im Brenzcatechin eine benachbarte Lagerung der Hydroxyle annehmen. Danach wäre Hydrochinon 1, 3.

Dimethyl- und Diäthylprotocatechusäure.

R. Kölle (3) hat Dimethyl- und Diäthylprotocatechusäure dargestellt. *Dimethylprotocatechusäure* $C_6H_3(OCH_3)_2(CO.OH)$ erhält man durch dreistündiges Erhitzen von 1 Th. Protocatechusäure, 4 Th. Jodmethyl und 1 Th. Kalihydrat mit Methylalkohol auf 140°, Verdunsten des vom Jodkalium filtirten Productes auf dem Wasserbade, Kochen des öligen Rückstandes mit verdünnter Natronlauge und Fällen mit

(1) M. Ascher findet in den in Seiner Abhandlung über 2, 4 Dioxybenzoësäure (S. 618) mitgetheilten Thatsachen einen Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht. — (2) Barth stellte Versuche an, um zu erfahren, ob *Hydrochinon* beim Destilliren für sich oder mit Bimstein bei verschieden hoher Temperatur in Brenzcatechin übergeht, konnte jedoch niemals auch nur geringe Mengen von letzterem daraus erhalten. — (3) Ann. Chem. Pharm. **159**, 240; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 178; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 684; Zeitschr. Chem. 1871, 424; Chem. Centr. 1871, 582; Bull. soc. chim. [2] **16**, 330; Chem. Soc. J. [2] **9**, 829.

Dimethyl- und Diäthyl-protocatechu-säure.

verdünnter Schwefelsäure. Der flockige Niederschlag wird in Aether gelöst und die beim Verdunsten desselben hinterbleibende Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Man erhält so feine glänzende Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten. Die Dimethylprotocatechusäure giebt mit Eisenchlorid nicht mehr die charakteristische Farbenreaction der Protocatechusäure. Schmelzpunkt 170 bis 171°. Das *Baryumsalz* $(C_9H_9O_4)_2Ba + 6H_2O$ krystallisirt in feinen, bis 1/2 Zoll langen, an der Basis büschelförmig vereinigten, weifsen Nadeln, die sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, nicht in Alkohol und Aether lösen und ihr Krystallwasser bei 150° verlieren. Das *Silbersalz* ist wasserfrei. Es bildet Anfangs eine gelatinöse Masse, die sich bald in weifsen Flocken zu Boden senkt und sich nach kurzer Zeit (auch im Dunkeln) bräunt. Das *Natriumsalz* $C_9H_9O_4 . Na + 2H_2O$ ist leicht in Wasser und in Alkohol löslich, krystallisirt in Warzen und ist bei 110° getrocknet wasserfrei. Das Cadmiumsalz ist amorph. Verreibt man Dimethylprotocatechusäure mit überschüssigem Brom, erwärmt darauf im Wasserbade und nimmt dann in heifsem Wasser auf, so löst sich ein Theil des gebildeten Bromproductes, ein anderer Theil bleibt als zähe Masse im Wasser zurück. Letzterer löst sich zwar in Alkohol, kann aber daraus nicht krystallisirt erhalten werden. Der lösliche Theil ist *Monobromdimethylprotocatechusäure* $C_9H_9BrO_4$; sie krystallisirt aus Wasser in mikroskopischen Nadeln. Wird Dimethylprotocatechusäure mit Kalk destillirt, so entsteht *Dimethylbrenzcatechin* $C_6H_4(OCH_3)_2$ in geringer Menge. Nach wiederholtem Reinigen und Destilliren erhält man es als hellgelb gefärbtes, zwischen 210 und 215° siedendes Oel von angenehmem vanilleartigem Geruch. Die alkoholische Lösung desselben giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung. Es reducirt Silberlösung und giebt mit Ammoniak keine krystallinische Verbindung. — Die *Diäthylprotocatechusäure* $C_6H_3(OC_2H_5)_2(CO . OH)$ wird in analoger

Weise wie die vorige Verbindung dargestellt. Sie bildet glänzende weifse Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten, bei 149° schmelzen und mit Eisenchlorid keine Färbung geben. Das *Barymsalz* $(C_{11}H_{13}O_4)_2Ba + 3H_2O$ krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln. Das *Silbersalz* gleicht in seinen Eigenschaften dem der vorigen Säure. Das *Kaliumsalz* bildet weifse, unter dem Mikroskop betrachtet, Eisblumen ähnliche Krystalle, die sich leicht in Alkohol und Wasser lösen. Die Krystallwasserbestimmungen entsprachen annähernd der Formel $2(C_{11}H_{13}O_4K) + H_2O$. Bei Destillation mit Kalk liefert die Diäthylprotocatechusäure sehr wenig *Diäthylbrenzcatechin* $C_6H_4(OC_2H_5)_2$, das beim Stehen an der Luft krystallinisch erstarrt. Gegen Brom verhält sich die Diäthylprotocatechusäure ähnlich wie methylirte Säure; der aus Wasser umkrystallisirte Theil des Reactionsproductes zeigt unter dem Mikroskop verwachsene Nadeln und besteht aus einem Gemenge von *Mono-* und *Dibromdiäthylprotocatechusäure.*

Dimethoxybenzoësäure.

C. Graebe und E. Borgmann (1) machten Mittheilung über *Dimethoxybenzoësäure* $C_6H_3(OCH_3)_2(COOH)$. Durch Erwärmen von Eugenolnatrium mit Jodmethyl dargestellter Eugenolmethyläther vom Siedepunkt 237 bis 239° wurde in Eisessig gelöst und mit 2 Th. gepulvertem Kaliumdichromat zwei bis drei Tage auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, Aether hinzugefügt, um den ausgeschiedenen unveränderten Eugenolmethyläther leichter von der wässerigen Flüssigkeit trennen zu können und um letzterer alle gelöste Dimethoxybenzoësäure zu entziehen. Die ätherische Lösung wurde mit einer Auflösung von Ammoniumcarbonat geschüttelt und aus der concentrirten alkalischen Flüssigkeit die Dimethoxybenzoësäure durch eine Säure ausgefällt. Sie gleicht

(1) Ann. Chem. Pharm. **158**, 282; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 352; Chem. Centr. 1871, 485; Chem. Soc. J. [2] **9**, 704; Bull. soc. chim. [2] **16**, 144.

der Anissäure, löst sich wenig in kaltem, reichlicher in heifsem Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether. Sie krystallisirt und sublimirt in glänzenden farblosen Nadeln. Schmelzpunkt 179 bis 180°. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Das *Silbersalz* $C_9H_9O_4 . Ag$ bildet büschelförmig vereinigte feine farblose Nadeln, die sich wenig in kaltem, reichlicher in heifsem Wasser lösen. — Durch Oxydation des *Eugenoläthyläthers*, der bei 251° und nicht bei 240° siedet, wie Cahours (1) angiebt, wird eine der Dimethoxybenzoësäure ähnliche Säure erhalten. — Das Verhalten des Eugenolmethyläthers gegen Chromsäure ist eine neue Stütze für die Ansicht, dafs dem *Eugenol* die Formel $C_6H_3(OH)(OCH_3)(C_3H_5)$ zukommt (2). Das Eugenol direct zu einer Säure zu oxydiren, gelang nicht.

R. Fittig und J. Remsen (3) haben für die Richtigkeit Ihrer (4) früher ausgesprochenen Ansicht, dafs die *Piperonylsäure* als *Methylenprotocatechusäure* $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} \left. \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right\rangle CH_2 \\ CO . OH \end{array} \right.$ zu betrachten sei, den experimentellen Beweis geliefert. Wird ein Gemenge von 1 Mol. Protocatechusäure, 3 Mol. Kalihydrat und 1½ Mol. Methylenjodid in eine Röhre eingeschmolzen, dann durch abwechselndes Schütteln und gelindes Erwärmen die Verbindung der Protocatechusäure mit dem Kalihydrat bewirkt, darauf mehrere Stunden zuerst im Wasserbade und dann im Luftbade auf 140° erhitzt, so erhält man eine fast schwarze Masse, die mit Alkohol ausgezogen wird. Wird zur Zersetzung des etwa gebildeten Methylenäthers der Methylenprotocatechusäure die alkoholische Lösung mit Kali einige Zeit gekocht, darauf mit Wasser

Methylenprotocatechusäure (Piperonylsäure).

(1) Jahresber. f. 1858, 273. — (2) Jahresber. f. 1866, 373. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 289; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 680; Chem. Soc. J. [2] **9**, 1050; Bull. soc. chim. [2] **16**, 381. — (4) Jahresber. f. 1870, 722.

Methylenprotocatechusäure (Piperonylsäure)

verdünnt und mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein brauner amorpher Niederschlag ab, der keine Methylenprotocatechusäure in nachweisbarer Menge enthält. Die davon abfiltrirte Lösung liefert nach dem Verdampfen des Alkohols braun gefärbte Krystalle, die durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle und schliefsliche Sublimation leicht rein erhalten werden. Die so erhaltene Methylenprotocatechusäure erwies sich identisch mit der Piperonylsäure. Beim Erkalten einer heifsen wässerigen Lösung der ganz reinen zweimal sublimirten Säure schied sie sich in eigenthümlichen Krystallgebilden aus, die wie verwirrte kleine Fäden von weifsem Nähgarn aussahen. Sublimirte Piperonylsäure zeigte ein gleiches Verhalten. — Das *Piperonal* ist demnach *Methylenprotocatechualdehyd* $C_6H_3\begin{cases}\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\big>CH_2\\C H\Theta\end{cases}$.

Es erleidet beim Erhitzen mit sehr verdünnter Salzsäure (1 Vol. concentrirte Säure auf 10 bis 12 Vol. $H_2\Theta$) auf 200° eine analoge Zersetzung wie die Piperonylsäure beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure auf 170°. Wie letztere in Protocatechusäure und Kohlenstoff zerfällt, spaltet sich das Piperonal in *Protocatechu-Aldehyd* $C_6H_3(\Theta H)_2(CH\Theta)$ und Kohlenstoff ohne Bildung von Nebenproducten. Ferner haben R. Fittig und Th. Macalpine die *Aethylenprotocatechusäure* $C_6H_3\begin{cases}\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\big>C_2H_4\\C\Theta\Theta H\end{cases}$ dargestellt.

Aethylenprotocatechusäure.

3·5 g Protocatechusäure wurden in einer Röhre mit 10 g Aethylenbromid und $4^1/_2$ g festem Kalihydrat versetzt, darauf wurde die Röhre zugeschmolzen und unter zeitweiligem Eintauchen in warmes Wasser so lange geschüttelt, bis die freie Protocatechusäure und das Kalihydrat zu einer dickflüssigen braunen Masse sich vereinigt hatten. Diese Operation ist zum Gelingen des Versuches durchaus erforderlich. Die Röhre wurde dann 5 bis 6 Stunden im Wasserbad erhitzt und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt.

Die Masse wurde nachher mit heifsem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Kalihydrat gelinde erwärmt, dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, der beim Abdestilliren die Aethylenprotocatechusäure als dunkel gefärbte Masse zurückläfst. Durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle läfst sie sich leicht reinigen. Sie krystallisirt aus Wasser in farblosen undeutlichen Krystallen, aus Alkohol in Drusen von kurzen glänzenden Prismen. Sie gleicht sehr der Piperonylsäure, ist wie diese in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich aber in siedendem Wasser beträchtlich leichter als diese. In Alkohol ist sie in jedem Verhältnifs löslich. Sie schmilzt bei 133° und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt in glänzenden Prismen. Das *Calciumsalz* krystallisirt gut und ist ziemlich schwer löslich. Das *Baryumsalz* krystallisirt in grofsen, prachtvoll ausgebildeten, durchsichtigen Krystallen, die wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. Die Lösungen dieser Salze geben mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag. Aethylenprotocatechusäure.

Fr. Ernst und C. Zwenger (1) haben den Aethyl- und den Amyläther der Gallussäure dargestellt. Den *Gallussäureäthyläther* $C_6H_2\left\{\begin{matrix}(\Theta H)_3\\ C\Theta:\Theta(C_2H_5)\end{matrix}\right.$ erhält man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die kochende Lösung von Gallussäure in Alkohol, Verdampfen zur Trockne, langsames Erhitzen des Rückstandes bis zum beginnenden Schmelzen und Ausziehen mit siedendem Wasser. Der Aether krystallisirt aus der wässerigen Lösung in durchscheinenden Prismen mit schiefer Endfläche, die $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten. Die Krystalle schmelzen beim raschen Erhitzen schon bei ca. 90° in ihrem Krystallwasser und Gallussäureäther.

(1) Ann. Chem. Pharm. **159**, 27; Russ. Zeitschr. Pharm. **10**, 413; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 401; Chem. Centr. 1871, 501; Bull. soc. chim. [2] **16**, 189; Chem. Soc. J. [2] **9**, 821.

Gallussäure-äther.

verlieren dieses beim langsamen Erwärmen auf dem Wasserbad ohne zu schmelzen. In kaltem Wasser ist er nur wenig löslich, dagegen leicht in schwach erwärmtem Wasser, in Alkohol und in Aether. Er ist geruchlos und seine angenehm bitter schmeckenden Lösungen reagiren sauer. Aus der Lösung in Chloroform (1), worin er jedoch selbst in der Kochhitze nur sehr wenig löslich ist, krystallisirt er beim Erkalten und Verdunsten in wasserfreien weifsen seideglänzenden feinen langen Nadeln. Er schmilzt bei 150° und sublimirt bei stärkerem Erhitzen in glänzenden Nadeln. Kali- und Natronlauge zersetzen ihn schon in der Kälte in Alkohol und Gallussäure. Die Lösungen des Aethers geben mit den meisten Salzen der schweren Metalle Niederschläge, die aber eine constante Zusammensetzung nicht zu besitzen scheinen. Durch Eisenoxydulsalze wird eine schwache violette Färbung erzeugt, die an der Luft rasch in eine blaue übergeht. Eisenoxydsalze bringen gleich eine tiefblaue Färbung hervor. Salpeters. Silber und Goldchlorid werden schon in der Kälte reducirt. Löst man Gallussäureäthyläther unter Anwendung gelinder Wärme in wenig Wasser, versetzt mit einer kalt gesättigten Lösung von saurem kohlens. Natrium in geringem Ueberschufs, so scheiden sich beim Schütteln unter schwacher Kohlensäureentwickelung kleine harte etwas gelblich gefärbte Krystalle von der Zusammensetzung $\mathrm{C_7H_4Na(C_2H_5)O_5 + C_7H_5(C_2H_5)O_5}$ aus. Sie sind in kaltem Wasser kaum, leichter in heifsem löslich und können daraus umkrystallisirt werden. Ihre Lösung reagirt schwach alkalisch und giebt mit Salzen schwerer Metalle Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung. Beim Erhitzen der Krystalle sublimirt das eine Mol. Gallussäureäther, während die Natriumverbindung in zersetztem Zustande zurückbleibt. Wird bei der Darstellung dieser Verbindung unter Luftzutritt stärker

(1) Die Gallussäure ist in Chloroform ganz unlöslich.

erwärmt, oder erhitzt man die Lösung des Gallussäure-äthers in überschüssigem kohlens. Natrium, so bildet sich ein citrongelber seideglänzender, in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag von *saurem ellags. Natrium* $C_{14}H_5NaO_8 + H_2O$: Gallussäure-äther.



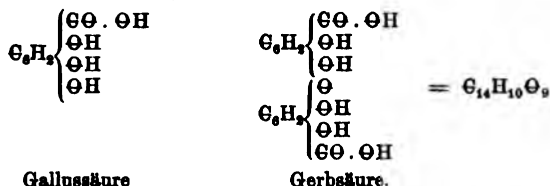
$$\left.\begin{matrix} C_7H_4Na(C_2H_5)O_5 \\ C_7H_5(C_2H_5)O_5 \end{matrix}\right\} + O = C_{14}H_5NaO_8 + H_2O + 2\,C_2H_6O.$$

Durch Einwirkung von saurem kohlens. Kalium auf Gallussäureäther wird in der Kälte keine dem Natriumsalz entsprechende Verbindung gebildet, aber bei längerem Stehen oder Erhitzen und noch leichter beim Erwärmen der Lösung des Aethers in neutralem kohlens. Kalium wird *ellags. Kalium* als gelber krystallinischer Niederschlag ausgeschieden. Die ammoniakalische Lösung des Aethers wird bei Luftzutritt zunächst roth und entfärbt sich darauf unter Abscheidung von *ellags. Ammonium*. — Der *Gallussäure-amyläther* $C_6H_2\left\{\begin{matrix}(OH)_3 \\ CO\,.\,O(C_5H_{11})\end{matrix}\right.$ bildet leichte feine seideglänzende weiße Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten und bei 139° schmelzen. Unter Wasser schmilzt er schon weit unterhalb 100°. Er ist sublimirbar, geruchlos, schmeckt bitter, löst sich nur wenig in kaltem Wasser, leichter in kochendem, und reagirt sauer. In Alkohol und Aether ist er schon in der Kälte und in Chloroform in der Wärme leicht löslich. Mit saurem kohlens. Natrium konnte keine Natriumverbindung, wie sie der Gallussäureäthyläther erzeugt, erhalten werden. Sonst verhält er sich gegen Alkalien, Ammoniak und andere Reagentien wie der Aethyläther.

H. Schiff (1) machte Mittheilung über Natur und Constitution der *Gerbsäure*. Mischt man wohl gereinigte und gut krystallisirte bei 110° getrocknete Gallussäure mit Gerbsäure, Constitution.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 231 u. 967; Bull. soc. chim. [2] **16**, 198; im Ausz. Dingl. pol. J. **201**, 270; Zeitschr. Chem. 1871, 448; Chem. Centr. 1871, 339; Chem. Soc. J. [2] **9**, 550.

Gerbsäure, Constitution. Phosphoroxychlorid bis zur Consistenz einer Emulsion und erhitzt zuerst auf 100°, später bis 120°, so erfolgt reichliche Entwickelung von Salzsäure. Die Gallussäure verwandelt sich in ein gelbes Pulver, welches man zunächst durch Decantation mehrmals mit wasserfreiem Aether wäscht. Vom Rückstand entfernt man den Aether durch gelindes Erwärmen und löst dann in wenig Wasser. Nach zwölf Stunden sammelt sich am Boden des Gefäfses eine Krystallisation von unverändert gebliebener Gallussäure (etwa 10 Proc. der angewandten Menge). Sättigt man die davon abgegossene gelbrothe Lösung mit gepulvertem Kochsalz, so erstarrt die ganze Masse, die sich auf Zusatz von noch mehr Kochsalz zu einem Harz zusammenzieht. Man wäscht die Masse mit Kochsalzlösung, trocknet im Vacuum vollständig aus, löst zur Entfernung des Kochsalzes in absolutem Alkohol, versetzt mit dem mehrfachen Volum Aether, filtrirt, destillirt den Aether ab und trocknet den amorphen Rückstand im Vacuum aus. Der firnifsartig eintrocknende fast farblose Rückstand zeigt sämmtliche Reactionen, Löslichkeitsverhältnisse, physikalische Eigenschaften, Geschmack u. s. w., welche man gewöhnlich als für Gerbsäure charakteristisch betrachtet. Es ist die erste vollkommen zuckerfreie Gerbsäure. Sie wurde durch Kochen mit Salzsäure gänzlich in krystallisirte Gallussäure und diese ein zweitesmal in Gerbsäure übergeführt. Die Gerbsäure ist demnach ein alkoholisches Anhydrid der Gallussäure, höchst wahrscheinlich *Digallussäure* :

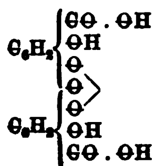



Schiff fand, dafs der von Löwe (1) beobachtete Ueber-

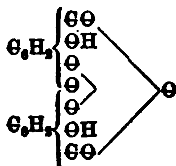
(1) Jahresber. f. 1868, 560.

gang der Gallussäure in Gerbsäure beim Kochen derselben mit Arsensäure nicht auf einer Oxydation beruht, dafs dabei die Arsensäure unverändert bleibt, und dafs schon eine kleine Menge Arsensäure eine verhältnifsmäfsig grofse Menge von Gallussäure in Gerbsäure verwandelt. *Ellagsäure* (1) bildet sich hierbei selbst in concentrirteren Lösungen nicht; sie bildet sich erst beim Erhitzen der trockenen Substanzen auf 120 bis 160°, wobei die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt wird. Ferner fand Schiff, dafs die zuckerfreie Gerbsäure der Formel $C_{14}H_{10}O_9$ entspricht. Er stellte zwei *Bleisalze der Gerbsäure* dar, welche, je nachdem man einen Ueberschufs von Gerbsäure oder von Bleiacetat anwendet, die Zusammensetzung $C_{14}H_6Pb_2O_9 + 2H_2O$ und $C_{14}H_4Pb_3O_9$ haben. Die *Tetracetylgerbsäure* $C_{14}H_6(C_2H_3O)_4O_9$ ist eine weifse, blumenkohlähnlich krystallisirte Verbindung, kaum löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in kochendem Weingeist. Sie giebt keine Eisenreaction mehr und liefert mit concentrirter Schwefelsäure bei 100° *Rufigallussäure*. Diese entsteht mit grofser Leichtigkeit auch aus Digallussäure durch Gerbsäure, Constitution.

(1) Ist die bisherige Formel der bei 200 bis 220° getrockneten Ellagsäure $C_{14}H_6O_8$ wirklich diejenige des sog. Säurehydrates, so bleibt die Zusammensetzung der tri- und tetrametallischen Salze, sowie der Umstand, dafs sie mit Eisensalzen noch die Phenolreaction giebt, völlig unerklärbar. Die Bildung der Ellagsäure mittelst Reduction durch Arsensäure läfst sie vielmehr als eine wasserstoffärmere Digallussäure erscheinen, in welchem Falle dann die bei 100° getrocknete Säure das eigentliche Hydrat darstellt. Die beiden Formeln



Ellagsäure (110°)



Anhydrid (210°)

entsprechen sämmtlichen Reactionen der Ellagsäure. Wasserstoffaddition gelang nicht.

Gerbsäure, Constitution. Einwirkung von Schwefelsäure bei 70 bis 80°. Ferner bildet sie sich aus Gallussäureäther unter Abscheidung von Alkohol und aus dem Aether der Triacetylgallussäure unter Bildung von Essigäther. Die Schwefelsäure reagirt also bei der Bildung von Rufigallussäure auf die Carboxylgruppen, und da die Rufigallussäure nicht mehr die Eigenschaften einer Säure besitzt, so ist sie wohl nichts anderes als *Digallussäureanhydrid*. Sie kann noch vier Acetyle aufnehmen, und die in dieser Weise entstehende acetylirte Verbindung $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_8$ krystallisirt aus kochendem Eisessig in kleinen gelben oder grüngelben Prismen, die selbst in kochendem Alkohol nur wenig löslich sind und sich mit Kali gelb, später violett färben. Der von Grimaux (1) beschriebene *Gallussäureäther* wird durch Arsensäure in concentrirter Lösung nur schwierig angegriffen. Leichter wirkt Phosphoroxychlorid, aber in beiden Fällen werden Gemenge erhalten. *Triacetylgallussäureäther* $C_7H_2(C_2H_3O)_3.C_2H_5.O_5$ ist eine syrupartige Flüssigkeit, welche noch weniger reactionsfähig ist. Er giebt keine Eisenreaction und fällt Bleisalze nicht mehr, während der Gallussäureäther ein weifses Pulver von der Zusammensetzung $[C_7H_2O_5(C_2H_5)]_2Pb_3$ liefert. Das Hauptproduct der trockenen Destillation des Gallussäureäthers ist Pyrogallussäure und nicht ein Aethylderivat derselben, wie Grimaux angiebt. — Die in den Gerbsäure gebenden Pflanzen enthaltene Verbindung ist wahrscheinlich ein sehr leicht zersetzbares Glucosid einer Polygallussäure.

Sacc (2) beobachtete, dafs Galläpfel, aus denen sich durch Aether 43 Proc. reine trockene Gerbsäure extrahiren liefs, beim Gähren 50 Proc. trockene Gallussäure lieferten und schliefst hieraus, dafs bei dem Uebergang der Gerbsäure

(1) Jahresber. f. 1864, 404. — (2) Compt. rend. 72, 766; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 351; Bull. soc. chim. [2] 16, 141; Chem. Centr. 1871, 515; Chem. Soc. J. [2] 9, 706.

in Gallussäure die erstere Wasser aufnimmt und dafs die Gerbsäure ein Anhydrid der Gallussäure ist.

E. Bourgoin (1) theilte Beobachtungen mit über die Zersetzung der Phtalsäure durch Elektrolyse. Die wässerige Lösung der Säure leitet den Strom schlecht. Am + Pol entwickelt sich reines Sauerstoffgas. Das phtals. Kalium wird leicht zersetzt. Am — Pol entwickelt sich nur Wasserstoff, während der Zelleninhalt alkalisch wird, am + Pol scheidet sich Phtalsäure ab und wird nur eine geringe Menge derselben zu Kohlensäure und Kohlenoxyd oxydirt, die mit dem Sauerstoff entweichen. Phtalsäure, Elektrolyse.

A. Faust (2) machte Mittheilung über Phtalsäurederivate. — *Nitrophtalsäure* $C_6H_3(N\Theta_2)(C\Theta\Theta H)_2$ erhält man durch 24-stündiges Digeriren von Phtalsäure mit einem Gemisch gleicher Theile rother Salpetersäure und Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser. Sie krystallisirt aus Aether in blafsgelben Prismen, die bei 208 bis 210° schmelzen, indem Anhydrid entsteht. Sie löst sich leicht in Wasser und Aether. Das *neutrale Kaliumsalz* $C_8H_3(N\Theta_2)\Theta_4K_2 + H_2\Theta$ erhält man durch Fällen seiner wässerigen Lösung mit Alkohol in gelblichen Nadeln, die luftbeständig und in Wasser leicht löslich sind. Aus heifsem 90-procentigem Alkohol krystallisirt es wasserfrei. Das *saure Kaliumsalz* $C_8H_4(N\Theta_2)\Theta_4K + H_2\Theta$ fällt beim Vermischen einer concentrirten Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit Nitrophtalsäure in weifsen, verhältnifsmäfsig schwer löslichen Nadeln nieder. Das *Ammoniumsalz* $C_8H_3(N\Theta_2)\Theta_4(NH_4)_2$ entsteht in grofsen rhombischen Prismen beim Vermischen einer Lösung der Säure in starkem Salmiakgeist mit absolutem Alkohol bis zur Trübung. Es ist leicht löslich in Wasser und daraus schwer zu krystallisiren. Das *saure Ammoniumsalz* $C_8H_4(N\Theta_2)\Theta_4(NH_4)$ scheidet sich beim Vermischen der Phtalsäurederivate.

(1) Ann. chim. phys. [4] **22**, 361; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] **15**, 8; Chem. Centr. 1871, 612. — (2) Ann. Chem. Pharm. **160**, 56; Chem. Centr. 1871, 782.

Phtalsäurederivate.

alkoholischen Lösung des neutralen Ammoniumsalzes mit Nitrophtalsäure in feinen gelblichweifsen Nadeln aus, die in Wasser schwerer löslich sind als das neutrale Salz. Das *Baryumsalz* $C_8H_3(N\Theta_2)\Theta_4Ba + xH_2\Theta$ krystallisirt aus seiner übersättigten wässerigen Lösung in gelblichen glänzenden Blättern mit variablem Krystallwassergehalt. Es ist in Wasser schwer löslich. Das *Zinksalz* $C_8H_3(N\Theta_2)\Theta_4Zn + 1^1/_2 H_2\Theta$, dargestellt durch Kochen einer wässerigen Lösung der Säure mit Zinkoxyd, ist ein gelbes krystallinisches Pulver. Das *Bleisalz* $C_8H_3(N\Theta_2)\Theta_4Pb + 1^1/_2 H_2\Theta$ ist ein weifser schwer löslicher Niederschlag. Das *Silbersalz* $C_8H_3(N\Theta_2)\Theta_4Ag_2$ ist ein weifses, schwer lösliches Pulver. Der *Aethyläther* $C_8H_3(N\Theta_2)\Theta_4(C_2H_5)_2$ bildet sich leicht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die erwärmte Lösung von Nitrophtalsäure in absolutem Alkohol. Er ist ein schwach gelbes geruchloses Oel, das unter starker Zersetzung über 300° siedet. Der *saure Aethyläther* $C_8H_4(N\Theta_2)\Theta_4(C_2H_5)$ entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die kalte Lösung der Säure in Alkohol und bleibt beim Verdunsten des letzteren als allmälig krystallinisch erstarrendes Oel zurück. Beim Kochen seiner wässerigen Lösung mit Baryumcarbonat erhält man ein Baryumsalz, das aus Wasser in sternförmig gruppirten milchweifsen leicht löslichen Säulen krystallisirt. Bei Behandlung der Nitrophtalsäure mit Zinn und Salzsäure geht sie in gewöhnliche, bei 173 bis 175° schmelzende *Amidobenzoësäure* (1) über :



$$C_6H_3(N\Theta_2)(C\Theta\Theta H)_2 + 3H_2 = C_6H_4(NH_2)(C\Theta\Theta H) + C\Theta_2 + 2H_2\Theta.$$

Die *salzs. Amidobenzoësäure* $C_7H_5(NH_2)\Theta_2 . HCl$ bildet meist feine kurze, mitunter auch grofse Prismen. Das *Zinndoppelsalz* $[C_7H_5(NH_2)\Theta_2 . HCl]_2SnCl_2$ scheidet sich beim Erkalten seiner warmen Lösung in derben gelblichen Krusten ab. — *Monobromphtalsäure* $C_6H_3Br(C\Theta\Theta H)_2$ bildet

(1) Jahresber. f. 1867, 410.

Phtalsäurederivate.

sich bei 24-stündigem Erhitzen von Phtalsäure mit Brom (im Verhältnifs von 4 : 5) und Wasser auf 180 bis 200°. Dabei bleibt jedoch ein grofser Theil der Phtalsäure unverändert. Der Röhreninhalt wird zur Trockne gebracht, durch Umkrystallisiren aus Wasser, wobei die Bromphtalsäure in der Mutterlauge bleibt, von der Phtalsäure möglichst befreit, dann in das Kaliumsalz verwandelt, und dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem 90procentigem Alkohol gereinigt. Aus der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes wird die Bromphtalsäure mit Schwefelsäure abgeschieden und durch Aether ausgeschüttelt. Die unreine Säure scheidet sich aus ihrer Lösung als allmälig erstarrendes Oel ab. Sie stellt ein weifses Pulver dar, das sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst. Das *Kaliumsalz* $C_8H_3BrO_4 . K_2 + 2 H_2O$ krystallisirt aus heifsem Alkohol in langen weifsen glänzenden Nadeln, die an der Luft zerfliefsen. Durch doppelte Zersetzung mit einem Salz des betreffenden Metalles wurde daraus das *Baryumsalz* $C_8H_3BrO_4Ba + 2 H_2O$, *Bleisalz*, *Kupfersalz* und *Silbersalz* erhalten; die letzten drei enthalten kein Krystallwasser. Der *Aethyläther* ist ein schwach gelbes Oel. — *Dichlorphtalsäure* $C_6H_2Cl_2(COOH)_2$ erhält man durch Kochen von Dichlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_6Cl_2, Cl_4$ mit gewöhnlicher Salpetersäure. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser wird sie gereinigt. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser und scheidet sich aus der heifs gesättigten wässerigen Lösung oft erst nach 1 bis 2 Tagen in schwach gelblichen, derben in einander gewachsenen Prismen aus. Sie schmilzt bei 183 bis 185° und verwandelt sich bei mehrmaligem Sublimiren vollständig in *Dichlorphtalsäureanhydrid* $C_8H_2Cl_2O_3$, das bei 187° schmilzt und wie Benzoësäure aussieht. Das *Baryumsalz* $C_8H_2Cl_2O_4Ba + H_2O$ scheidet sich beim Vermischen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit $BaCl_2$ in Prismen aus, die in Wasser schwer löslich sind. Das in

analoger Weise dargestellte *Calciumsalz* $C_8H_2Cl_2O_4$ + $4H_2O$ bildet gelbliche in Wasser schwer lösliche Prismen.

Dinitrophtalsäure.

A. Engelhardt und P. Latschinoff (1) haben aus Nitranissäure mittelst Salpeterschwefelsäure eine *Dinitrophtalsäure* (oder eine isomere Säure) $C_8H_4(NO_2)_2O_4$ erhalten. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus siedendem in farblosen, rhombischen Täfelchen. Das *Ammoniaksalz* ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in sternförmig vereinigten dünnen gelben Nadeln. Das *Baryumsalz* $C_8H_2(NO_2)_2BaO_4$ ist auch in siedendem Wasser fast unlöslich.

Isophtalsäure aus Brombenzoësäure.

E. Ador und V. Meyer (2) haben Brombenzoësäure durch Schmelzen mit ameisens. Natrium in Isophtalsäure übergeführt, wodurch die Richtigkeit der von Meyer (3) vorgeschlagenen Bezeichnung „1, 3 Reihe" für die sonst als „Ortho-Reihe" bezeichnete Gruppe der Benzoëderivate bestätigt wird (4). Reine Monobrombenzoësäure wurde in das Kaliumsalz übergeführt und dies mit dem gleichen Gewicht ameisens. Natriums geschmolzen. Zur Vollendung der Reaction ist starkes Erhitzen nothwendig, weshalb man

(1) In der S. 614 mitgetheilten Abhandlung. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 259; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 357; Chem. Soc. J. [2] 9, 367. — (3) Jahresber. f. 1870, 516. — (4) Andere Versuche, diese Auffassung zu bestätigen, blieben ohne Resultat. Es gelang nicht, nach der von Hofmann zur Umwandlung der aromatischen Monamine in kohlenstoffreichere Säuren angewandten Methode die Gruppe $NH_2$ in der *Amidobenzoësäure* und ihrem Aether durch COOH zu ersetzen. Die *Chlorsalylsäure* konnte weder durch Behandlung ihres Methyläthers mit Kohlensäure und Natrium, noch durch Zusammenschmelzen ihres Kaliumsalzes mit Cyankalium, wobei völlige Verkohlung eintrat, in eine Dicarbonsäure übergeführt werden. *Brombenzoësäuremethyläther* blieb bei Behandlung der ätherischen Lösung mit Jodmethyl und Natrium unangegriffen, desgleichen beim Erhitzen mit Jodmethyl und Silberstaub. Auch das nach Wroblevsky (Jahresber. f. 1869, 685) aus gebromtem Toluidin dargestellte *Bromtoluol*, das bei der Oxydation gewöhnliche Monobrombenzoësäure liefert, blieb bei Behandlung mit Jodmethyl und Natrium unangegriffen.

zweckmäfsig nicht zu grofse Mengen zu einer Operation verwendet. Die dunkelbraune Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die beim Verdampfen des Aethers hinterbleibende Säure wird durch Lösen in Ammoniak, Kochen mit Thierkohle und abermaliges Fällen gereinigt und, nachdem sie durch anhaltendes Kochen mit Wasser von regenerirter Benzoësäure (1) befreit ist, in das Baryumsalz übergeführt. Die aus diesem Salz abgeschiedene Säure ist reine Isophtalsäure. Sie schmilzt erst oberhalb 300°, läfst sich ohne wesentliche Zersetzung sublimiren und scheidet sich aus der Lösung in heifsem Wasser beim Erkalten in weifsen Flocken aus. Die aus Sulfo- oder Brombenzoësäure dargestellte Isophtalsäure gleicht in allen Stücken der Isophtalsäure aus Isoxylol, mit Ausnahme der der letzteren zukommenden Eigenschaft, aus Wasser in langen Nadeln zu krystallisiren. Die aus Benzoësäure gewonnene Säure konnte immer nur in Flocken erhalten werden, die erst unter dem Mikroskop nadelförmig erschienen und die durch noch so oft wiederholtes Umkrystallisiren ihre Gestalt nicht änderten. Zur Feststellung ihrer Identität wurde eine Quantität der Isophtalsäure (aus Sulfo- und Brombenzoësäure) durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz in den *Methyläther* übergeführt. Der durch Abpressen und Umkrystallisiren gereinigte Aether bildete weifse feine lange, bei 64 bis 65° schmelzende Nadeln und erwies sich bei Vergleichung mit dem von

Isophtalsäure aus Brombenzoësäure.

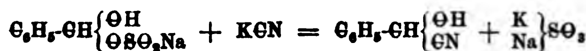
(1) Wie Meyer (Jahresber. f. 1870, 683) zeigte, liefert die Chlorsalylsäure beim Schmelzen mit ameisens. Natrium nur Benzoësäure. Auch die der Chlorsalylsäure isomere 1,3 Chlorbenzoësäure liefert bei gleicher Behandlung grofse Mengen von Benzoësäure, aus welcher sich jedoch eine geringe Menge einer sehr hoch schmelzenden Säure isoliren liefs, die jedenfalls Isophtalsäure war. Es scheint demnach wesentlich von der Natur des im Benzolkern befindlichen Halogens abzuhängen, ob das ameisens. Natrium nur als Wasserstoffquelle substituirend, oder Kohlenstoff zuführend wirkt.

Baeyer (1) aus Mellithsäure dargestellten Isophtalsäuremethyläther als absolut identisch mit diesem. — Phtalsäure und Terephtalsäure entstehen nicht beim Schmelzen von Brombenzoësäure mit ameisens. Natrium.

Isophtalsäure. R. Fittig erwähnt in der S. 430 citirten Abhandlung, dafs Er die *Isophtalsäure* aus Wasser niemals in Flocken, wie V. Meyer (s. o.) angiebt, sondern immer, und selbst wenn sie noch mit Terephtalsäure verunreinigt war, in den von Ihm (2) beschriebenen langen haarfeinen Nadeln erhalten habe, und dafs gerade dieses leichte Krystallisationsvermögen charakteristisch für die Isophtalsäure sei.

Hexahydrophtalsäure. K. Mizerski (3) hat durch 6 stündiges Erhitzen von Hydrophtalsäure (4) mit Jodwasserstoffsäure auf 240 bis 250° die von Baeyer (5) beschriebene *Hexahydrophtalsäure* $C_8H_{12}O_4$ erhalten. Sie wurde durch Abpressen und Auskochen mit Wasser von Jod befreit und aus Wasser umkrystallisirt. Schmelzp. 207°. Die Ausbeute beträgt 60 bis 65 Proc. Daneben entsteht noch eine Säure, die viel löslicher in Wasser ist als die Hexahydrophtalsäure und bei 165 bis 167° schmilzt. Als drittes Reactionsproduct entsteht in minimaler Menge ein Kohlenwasserstoff.

Mandelsäure. O. Müller (6) hat die *Mandelsäure (Phenylglycolsäure)* $C_6H_5\text{-}CH\langle{}^{OH}_{COOH}$ dargestellt, indem Er die mit Cyankalium gemengte Natriumdisulfitverbindung des Bittermandelöls mit Alkohol kochte und das beim Abdestilliren des Alkohols als dickliche braune Masse hinterbleibende, nach der Gleichung :



$$C_6H_5\text{-}CH\begin{cases}OH\\ OSO_2Na\end{cases} + KCN = C_6H_5\text{-}CH\begin{cases}OH\\ CN\end{cases} + \left.\begin{matrix}K\\ Na\end{matrix}\right\}SO_3$$

(1) Jahresber. f. 1869, 587. — (2) Jahresber. f. 1867, 698; f. 1869, 416; f. 1870, 701. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 558; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 544; Chem. Centr. 1871, 469; Bull. soc. chim. [2] 16, 141. — (4) Jahresber. f. 1866, 411. — (5) Dieser Bericht S. 653. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 980 (Corresp.).

entstehende Nitril der Mandelsäure durch Kochen mit Wasser und Salzsäure zersetzte. Die saure Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder in Wasser gelöst und mit Baryumcarbonat gesättigt. Das getrocknete Baryumsalz wird so lange mit Aetheralkohol gewaschen, bis es rein weifs erscheint und dann mit Schwefelsäure zersetzt. Durch Ausschütteln mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Mandelsäure rein.

Opiansäure gegen Schwefelsäure.

C. Liebermann und C. Chojnacki (1) haben den bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Opiansäure entstehenden Farbstoff (2) untersucht. Zur Darstellung desselben wird Opiansäure mit ihrem 30 fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf 180° erhitzt, wobei die Flüssigkeit violettroth wird. Beim Eingiefsen der erkalteten Masse in Wasser scheidet sich der unreine Farbstoff in schwarzen Flocken aus, die durch mehrmaliges Lösen in Natronlauge, Filtriren und Fällen mit Säure von gelbbrauner Farbe erhalten werden. Durch Lösen in Aether und Verdunsten erhält man gelbrothe Krusten, die durch nochmalige Wiederholung des ganzen Verfahrens gereinigt werden. Bei der Destillation mit Zinkstaub gab dieser Farbstoff ein farbloses Sublimat, das nicht analysirt wurde, sich aber durch seine sonstigen Eigenschaften als Anthracen charakterisirte. Der Farbstoff löst sich in Kali mit der Farbe des Purpurins; von diesem wie vom Alizarin unterscheidet er sich durch die violettrothe Farbe seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure, welche dagegen der der Rufigallussäure vollständig gleicht. Doch löst sich diese mit blauer Farbe in Kali und fällt an der Luft sehr schnell wieder aus dieser Lösung aus, was der neue Farbstoff nicht thut. Mit Blei- und Barytlösungen erhält man farbige Niederschläge; die Beizen werden mit Farben angefärbt, welche

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 194; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 212; Bull.. soc. chim. [2] 15, 283. — (2) Jahresber. f. 1855, 566.

sich mehr den durch Rufigallussäure als durch Alizarin erzeugten nähern. Bei der Sublimation verkohlt der gröfste Theil des Farbstoffes. Die Analyse des nicht sublimirten Körpers gab Zahlen, welche annähernd mit der Formel $C_{14}H_8O_6$ übereinstimmen; Liebermann und Chojnacki sind jedoch der Ansicht, dafs diesem Farbstoff eine andere Zusammensetzung zukomme. — Aus *Hypogallussäure* konnte durch Einwirkung von Schwefelsäure kein Farbstoff erhalten werden; dieselbe wird bei höherer Temperatur unter Gasentwickelung von der Schwefelsäure zerstört. — Liebermann und Chojnacki stellen für die *Opiansäure* die Constitutionsformel $C_6H_2\begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ COH \\ COOH \end{cases}$ auf. Sie fanden, dafs dieselbe beim Erhitzen mit Natronkalk ein schwer flüchtiges Oel liefert, das vollständig den Geruch des Methyläthers des Brenzcatechins besitzt. Beim Erhitzen mit ganz verdünnter Salzsäure auf 200° liefert die Opiansäure unter Kohlensäureabspaltung mehrere gut krystallisirbare einfachere Säuren.

Cumidinsäure. P. Jannasch (1) theilt mit, dafs der neben der Cumylsäure (2) bei Oxydation des Durols mit verdünnter Salpetersäure entstehenden, mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, *Cumidinsäure* genannten Säure die Formel $C_{10}H_{10}O_4$ zukommt. Sie ist so gut wie unlöslich in kaltem wie kochendem Wasser, kaum löslich in Aether und Benzol, leichter hingegen in siedendem Alkohol. Mischt man der alkoholischen Lösung ihr mehrfaches Volum Benzol zu und läfst sie recht ruhig und lange über Schwefelsäure stehen, so krystallisirt sie in langen klaren untereinander verzweigten Prismen aus. Sie sublimirt bei sehr hoher Temperatur ohne vorher zu schmelzen in schmalen glänzenden wasser-

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 33; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 178; Bull. soc. chim. [2] 15, 275. — (2) Jahresber. f. 1870, 700.

hellen Tafeln. Die Cumidinsäure ist zweibasisch. Das *Calciumsalz* $C_{10}H_8\Theta_4 . Ca + 2 H_2\Theta$ krystallisirt in kleinen, lebhaft glänzenden, klaren und compacten Prismen, ist luftbeständig und kann bis 200°, ohne sich zu bräunen, erhitzt werden. Es scheidet sich leicht aus der kochenden Lösung plötzlich aus und bedarf dann zu seiner Wiederauflösung einer bedeutend gröfseren Menge Wasser als seiner ursprünglichen Leichtlöslichkeit entspricht. Das *Baryumsalz* $C_{10}H_8\Theta_4 . Ba + 2 H_2\Theta$ krystallisirt in rhombischen, übereinandergeschobenen Tafeln von ausgezeichnetem Perlmutterglanz.

Camphersäure und Verwandtes.

F. Wreden (1) stellt die Camphersäure in folgender Weise dar. Eine Lösung von je 150 g Campher (2) in 2 l Salpetersäure von 1·27 spec. Gew. wird in eigens zu dem Zwecke hergerichtete zwiebelförmige enghalsige Setzkolben von circa 4 l Inhalt gegeben. In den Hals des Kolbens wird ein am unteren Ende verjüngtes Glasrohr von gleichem Durchmesser gesetzt, dessen zweites unter einem rechten Winkel gebogenes Ende direct in den Zug mündet. Die Verbindungsstelle von Kolben und Luftkühler wird mit Gyps vergossen. Man erwärmt im Wasserbade auf 100° so lange, bis die Dämpfe im Luftkühler nur schwach gefärbt erscheinen, was bei den angegebenen Verhältnissen nach circa 50-stündigem Erhitzen einzutreten pflegt. Man erhält so 50 Proc. des angewandten Camphers an Camphersäure. Wreden theilt ferner mit, dafs die Camphersäure durch Natriumamalgam, Zink und Schwefelsäure u. s. w. nicht reducirt wird. Bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure entsteht Mesocamphersäure (s. u.) oder der Kohlenwasserstoff $C_8H_{14}$. Eine bei 0° rauchende Jodwasserstoffsäure zersetzt die Camphersäure schon bei 100°

(1) Ann. Chem. Pharm. **163**, 323; Zeitschr. Chem. 1871, 97 u. 419; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 571; Chem. Centr. 1871, 274 u. 597. — (2) Der Campher scheidet sich dabei als öliges Nitrat ab. Vgl. diesen Bericht S. 522.

Camphersäure und Verwandtes.

unter Abscheidung von Gasen. Wahrscheinlich wirkt ebenso auch Phosphorsäure ein und Gille's (1) *Campholen* ist, wie schon Berthelot (2) hervorhob, nicht $C_9H_{16}$ sondern $C_8H_{14}$, womit auch Gille's Angaben besser übereinstimmen. Alles scheint darauf hinzudeuten, dafs die Camphersäure eine Dicarbonsäure ist, die besonders leicht 1 Mol. $H_2O$ abspaltet. Läfst man 2 Atome Brom auf 1 Mol. Camphersäure in Gegenwart von Wasser bei 170° einwirken, so erhält man beim Erkalten lange prismatische Krystalle, wahrscheinlich $C_{10}H_{16}Br_2O_4$, die an der Luft langsam in Brom und Camphersäure zerfallen. Anders verläuft die Reaction bei Abwesenheit von Wasser und erhält man in diesem Falle *Monobromcamphersäureanhydrid* $C_{10}H_{13}BrO_3$. Zur Darstellung des letzteren erhitzt man je 12 g geschmolzenes Camphersäureanhydrid mit 18 g trockenem Brom 3 Stunden lang auf 130 bis 140°, wäscht das Product mit Aether und krystallisirt das zurückbleibende weifse Pulver (je 4 bis 5 g) aus Chloroform um. Das Bromcamphersäureanhydrid ist in Aether schwerer löslich als Camphersäureanhydrid; es krystallisirt aus kochendem starkem Alkohol in kleinen Nadeln, wobei es etwas zersetzt wird. In 60 procentigem Weingeist löst es sich bei 60° unzersetzt. Es ist leicht löslich in Chloroform und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten desselben in durchsichtigen Prismen aus. Beim Erhitzen auf 100° schwärzt es sich schon; dabei sublimirt Camphersäureanhydrid. Ein Gemenge von Zink und Essigsäure ist ohne Wirkung auf das gebromte Anhydrid; mit Natriumamalgam bildet sich die unten beschriebene Säure $C_{10}H_{14}O_4$. Phosphorsuperchlorid ist bei gewöhnlichem Druck ohne Wirkung. Das Anhydrid besitzt nicht die für diese Körperklasse charakteristische Verbindbarkeit mit Wasser; es tauscht vielmehr

(1) Gmelin's Handbuch 7, Abth. 1, S. 411. — (2) Jahresber. f. 1869, 335.

beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol das Br gegen $\Theta H$ resp. $\Theta C_2H_5$ aus. Durch überschüssiges Brom konnte aus Camphersäureanhydrid kein Dibromproduct gewonnen werden; es entstand dabei nur das Monobromanhydrid neben öligen Zersetzungsproducten. — Kocht man das Bromcamphersäureanhydrid mit Wasser am Rückflusskühler, so setzen sich bei nachherigem Erkalten fadenartige, salmiakähnliche, oft zolllange Krystalle von *Oxycamphersäureanhydrid (Camphansäure)* $C_{10}H_{14}\Theta_4$ ab. Enthielt das gebromte Anhydrid Camphersäureanhydrid, so ist das entstandene Product camphersäurehaltig und man bindet es dann an Bleioxyd, wobei unlösliches camphers. Blei zurückbleibt. Die Lösung des Bleisalzes der Oxysäure zerlegt man mit Schwefelsäure, da Schwefelwasserstoff nicht alles Blei ausscheidet. Das Oxycamphersäureanhydrid fängt bereits bei 110° an zu sublimiren, schmilzt bei 201° und zersetzt sich bei anhaltendem Erhitzen auf 200°. Es ist in Aether und Weingeist löslich. Aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung scheidet es sich zunächst ölig ab. Aus Wasser krystallisirt es mit 1 und mit 2 Mol. $H_2\Theta$. Die Krystalle verwittern an der Luft und verlieren über Schwefelsäure im Vacuum alles Wasser. Das Anhydrid bildet *Salze*, die sämmtlich (mit Ausnahme des Natriumsalzes) krystallisiren und in Wasser löslich sind; das *Bleisalz* ist übrigens selbst in kochendem Wasser schwer löslich. Das *Kupfersalz* besitzt eine mittlere Löslichkeit. Das *Baryum-* und *Silbersalz* zersetzen sich beim Kochen mit Wasser, indem dabei ein flüchtiges Oel entweicht und kohlens. Baryum resp. metallisches Silber hinterbleibt. Das *Cadmiumsalz* $(C_{10}H_{13}\Theta_4)_2Cd + 3\,H_2\Theta$ krystallisirt in durchsichtigen Prismen, die bei 100° getrocknet wasserfrei sind. Man erhält die Salze auch durch Zersetzen des Bromcamphersäureanhydrids mit Basen. Der *Aether* $C_{10}H_{13}\Theta_4 . C_2H_5$, erhalten durch Sättigen der Lösung des Anhydrids in absolutem Alkohol mit Salzsäure, bildet prismatische Nadeln. Er schmilzt bei 63° und sublimirt schon unter

Camphersäure und Verwandtes.

Camphersäure und Verwandtes. 100°. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und etwas löslich in siedendem Wasser, von dem er nicht verändert wird. Durch Kalilauge von 1·2 spec. Gew. wird er verseift. Man erhält den Aether auch durch Erhitzen von Bromcamphersäureanhydrid mit Alkohol auf 150°. Das *Chlorid des Oxycamphersäureanhydrids* entsteht beim Behandeln des Anhydrids mit Phosphorsuperchlorid. Es giebt mit Wasser wieder Oxycamphersäureanhydrid. — Beim Erhitzen des Calciumsalzes des Oxycamphersäureanhydrids entweicht neben wenig Wasser und Camphersäureanhydrid ein Kohlenwasserstoff, der nach dem Erhitzen mit Natrium auf 100° zur Entfernung beigemengter sauerstoffhaltiger Körper bei 118 bis 120° siedet und der Formel $C_8H_{14}$ entspricht. Dampfdichte = 3·75 (ber. 3·80); spec. Gew. bei 0° = 0·814. Er riecht nach Terpentinöl und Campher zugleich, ist optisch inactiv und absorbirt an der Luft unter Bräunung Sauerstoff. Beim Erhitzen mit Chromsäuregemisch liefert der Kohlenwasserstoff $C_8H_{14}$ zwei flüchtige Säuren (eine krystallinische und eine flüssige) und eine nicht flüchtige Säure. Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht beim Erhitzen des Oxycamphersäureanhydrids mit Wasser auf 180° unter Abspaltung von Kohlensäure und Kohlenoxyd und, wie es scheint, auch durch Erhitzen des Anhydrids mit Jodwasserstoffsäure (vom spec. Gew. = 1·7) auf 150°. Man erhält ihn auch, wenn man je 4 g Camphersäure mit 8 cbcm Jodwasserstoffsäure 8 Stunden lang auf 200° erhitzt, indem man von Zeit zu Zeit die gebildeten Gase ($CO_2$ und $CO$) entweichen läfst, das entstehende nicht stetig siedende schwere jodhaltige Oel über Kalk destillirt und mit Natrium behandelt. Erhitzt man das jodhaltige Oel ($C_8H_{14}$.HJ ?) weitere 9 Stunden mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. = 1·7 auf 200°, so entsteht der Kohlenwasserstoff $C_8H_{16}$, der nach dem Waschen und Behandeln mit Natrium rein ist. Spec. Gew. bei 0° = 0·784; Dampfdichte = 3·68 (ber. 3·87). Weyl (1) machte

(1) Jahresber. f. 1868, 495.

die irrthümliche Angabe, dafs sich hierbei der Kohlenwasserstoff $C_9H_{18}$ bilden soll. Erhitzt man 4 g Camphersäure mit 30 cbcm Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. = 2·0 so lange auf 120°, als noch Kohlenoxyd und Kohlensäure gebildet wird, so entsteht eine schwarze harzige Substanz, aus welcher durch Wasserdämpfe ein unstät siedendes, jodhaltiges Oel abdestillirt werden kann. Wohl dieselbe Substanz haben Fittig und Tollens (1) beim Behandeln von Camphersäure mit Jodphosphor erhalten. Das mit Kalk behandelte Oel erwies sich nach dem Reinigen mit Natrium als der Kohlenwasserstoff $C_8H_{16}$. Siedep. 117 bis 120°; Dampfdichte = 3·80 (ber. 3.97). Den Grenzkohlenwasserstoff $C_8H_{18}$ hat schon Berthelot (2) durch Erhitzen von Camphersäure mit Jodwasserstoffsäure erhalten. — Eine fünfte isomere Camphersäure, die *Mesocamphersäure* $C_{10}H_{16}O_4$, hat Wreden durch 30stündiges Erhitzen von je 5 g Rechtscamphersäure mit 30 cbcm Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. = 1·6 auf 150 bis 160° dargestellt. Beim Erkalten scheidet sich die neue Säure mit unveränderter Camphersäure verunreinigt als geschmolzene Masse aus. In den Röhren ist kein Gasdruck. Durch fractionirte Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur aus Wasser kann man die schwerer lösliche Camphersäure entfernen, was übrigens eine langwierige Operation ist. Dieselbe Säure erhält man durch 30-stündiges Er-0° rauchender je 5 g Rechtscamphersäure mit 20 cbcm bei hitzen von Salzsäure auf 140°. Sie ist optisch inactiv. In reinem Zustande krystallisirt sie aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in verfilzten weichen matten Nadeln, welche bisweilen zu Warzen vereinigt sind und kein Krystallwasser enthalten. Aus Alkohol und Aether scheidet sie sich als allmälig erstarrendes Oel ab. Schmelzp. 113°. Sie geht nicht so leicht in Anhydrid über wie gewöhnliche

Camphersäure und Verwandtes.

(1) Jahresber. f. 1864, 537. — (2) Jahresber. f. 1869, 335.

Camphersäure und Verwandtes. Camphersäure und krystallisirt aus der Lösung in Schwefelsäure unverändert aus, während gewöhnliche Camphersäure dabei in Anhydrid übergeht. Durch anhaltendes Behandeln mit Schwefelsäure giebt die Mesocamphersäure eine Sulfosäure mit den Eigenschaften von Walter's (1) Sulfocamphersäure. Beim Erhitzen giebt die Mesosäure ein Sublimat vom Anhydrid der gewöhnlichen Camphersäure. Das *Ammoniumsalz* bildet eine durchsichtige amorphe Masse von saurer Reaction. Das *Calciumsalz* $C_{10}H_{14}O_4 . Ca$ enthält Krystallwasser und krystallisirt in Blättchen. Durch wiederholtes Krystallisiren aus Wasser, oder besser aus wässerigem Weingeist, oder durch zweiwöchentliches Kochen der mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösung nimmt die Mesosäure die Krystallform, Löslichkeit und den Schmelzpunkt der gewöhnlichen Rechtscamphersäure an, nur bleibt sie inactiv. — Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure oder Salzsäure auf Camphersäure wird zuweilen in geringer Menge ein saures Oel gebildet und dann ist in den Röhren Druck bemerkbar. Bei vorsichtigem Operiren bildet sich kein Oel und dann ist in den Röhren kein Druck.

Camphoronsäure. J. Kachler (2) fand, dafs aus den zum Syrup abgedampften Mutterlaugen von der Darstellung der Camphersäure aus Campher mit Salpetersäure nach monatelangem Stehen oft so reichlich eine Säure auskrystallisirt, dafs eine breiige und schliefslich butterartige Masse entsteht. Durch Abpressen und Umkrystallisiren unter Zuhülfenahme von Kohle erhält man diese Säure, die Kachler *Camphoronsäure* nennt, in weifsen mikroskopischen Nadeln, die nur bei sehr langsamem Verdunsten der Lösungen sich zu kurzen glasglänzenden Säulchen verdicken. Aus den ersten

(1) Ann. Chem. Pharm. **36**, 61 u. **37**, 176. — (2) Ann. Chem. Pharm. **159**, 281; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 125; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 493; Chem. Centr. 1871, 677; Bull. soc. chim. [2] **16**, 339; Chem. Soc. J. [2] **9**, 1048.

abgepreſsten Mutterlaugen sowohl, als auch aus den manchmal gar nicht zum Krystallisiren zu bringenden syrup- und terpentinartigen Massen von der Oxydation des Camphers läſst sich die Camphoronsäure am besten abscheiden durch Neutralisiren mit Ammoniak und Zusatz von Chlorbaryum, wobei in der Kälte kein Niederschlag entsteht, aber beim Erhitzen zum Sieden sich unlösliches camphorons. Baryum abscheidet. Daraus erhält man die Säure durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether. Die krystallisirte Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5 + H_2O$ verliert ihr Krystallwasser noch nicht bei 100°, aber beim Schmelzen, das bei etwa 110° beginnt. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, Weingeist und Aether, kaum in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Sie reducirt Silberlösung oder Trommer'sche Kupferlösung nicht. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 115° und destillirt unzersetzt. Die *Alkalisalze* sind äuſserst löslich. Das *Ammoniumsalz* bildet wawellitartige Krystalle, die schon bei 100° Ammoniak und Wasser verlieren und im Vacuum getrocknet der Formel $C_9H_{10}(NH_4)_2O_5 + H_2O$ entsprechen. Das durch Sättigen der Säure mit Baryumcarbonat erhaltene *Baryumsalz* $C_9H_{10}BaO_5$ (bei 170° getrocknet) trocknet im Vacuum zu einer krystallinischen Masse ein. Das durch Versetzen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum und Erhitzen zum Sieden erhaltene *Baryumsalz* $(C_9H_9O_5)_2Ba_3 + 2H_2O$ (bei 100° getrocknet) ist ein in siedendem Wasser fast unlösliches bei Gegenwart von Salmiak etwas lösliches weiſses krystallinisches schweres Pulver. Das *Calciumsalz* $(C_9H_9O_5)_2Ca_3 + 4H_2O$ (bei 100° getrocknet), erhalten durch Sättigen einer siedenden Säurelösung mit Calciumcarbonat, krystallisirt beim Erkalten der Lösung in Nadeln, die nicht allzu löslich in kaltem Wasser sind und beim Erhitzen auf 320° alles Krystallwasser verlieren. — Das *Zinksalz* $C_9H_{10}ZnO_5 + H_2O$ (bei 178° getrocknet) wird durch Sättigen der Säure mit Zinkcarbonat erhalten und krystallisirt erst aus der bis zum dünnen Syrup einge- Camphoronsäure.

Camphoronsäure.

dampften Lösung in kleinen büschelförmig gruppirten Nadeln, die durch Weingeist porcellanartig undurchsichtig werden. Die letzten Antheile des Krystallwassers entweichen erst bei einer Temperatur, bei der sich das Salz zu zersetzen beginnt. Wird die Lösung der Säure mit essigs. Kupfer erhitzt, so scheidet sich ein *Kupfersalz* $(C_9H_9O_5)_2Cu_3 + 4H_2O$ (bei 145° getrocknet) als lichtgrünes Pulver aus, das sich beim Erkalten der Flüssigkeit wieder völlig auflöst. Aus der von diesem Salz heifs abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Stehen ein anderes *Kupfersalz* $(C_9H_9O_5)_2Cu_3 + 2H_2O$ (bei 150° getrocknet) als bläulichgrünes krystallinisches Pulver ab. Das *Bleisalz*, durch neutrales essigs. Blei in der Lösung der Säure erzeugt, ist ein gallertartiger Niederschlag, der sich beim Auswaschen zum Theil zu zersetzen scheint und nicht ganz unlöslich in Wasser ist. Das *Silbersalz*, das auf Zusatz von salpeters. Silber zu einer Lösung des Ammoniaksalzes in weifsen Flocken niederfällt, ist in Wasser ziemlich leicht löslich, zersetzt sich beim Auswaschen, ist ziemlich lichtbeständig, färbt sich aber beim Trocknen in höherer Temperatur bedeutend und gab bei der Analyse Zahlen, die nur ungefähr mit der Formel $C_9H_9Ag_3O_5$ übereinstimmen. Der *Camphoronsäureäthyläther* $C_9H_{11}(C_2H_5)O_5$, erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine gesättigte Lösung der Säure in Alkohol, Abscheiden mit Wasser und Waschen mit Wasser (was nicht ohne Verlust allzulange fortgesetzt werden darf), ist ein farbloses bei 302° siedendes Oel, dessen Geruch an den des Bernsteinsäureäthers erinnert. — Bei der trockenen Destillation eines Gemisches von camphorons. Calcium mit Aetzkalk entsteht eine nach der Rectification farblose und bei 110 bis 115° siedende Flüssigkeit, deren Analyse annähernd mit der Formel $C_7H_{12}O$ übereinstimmte. Dampfdichte : 3·69 und 3·74, ber. 3·86. Beim Erhitzen der Camphoronsäure mit dem 3 fachen Gewicht Aetzkali bis zur Entwickelung von Wasserstoff bildet sich Buttersäure (Siedepunkt : 155 bis 160°) nach der Gleichung :



$$C_9H_{12}O_5 + H_2 + H_2O = 2\,C_4H_8O_2 + CO_2.$$

Werden gleiche Moleküle von lufttrockener Camphoronsäure ($C_9H_{12}O_5 + H_2O$) und Brom 2 Stunden lang auf 130° erhitzt, so wird Bromwasserstoff und *Oxycamphoronsäure* $C_9H_{12}O_6$ gebildet. Bei Behandlung des Productes mit Wasser bleibt eine geringe Menge eines schweren gelblichen harzartig erstarrenden Oeles zurück, und aus der davon abfiltrirten mit Kohle entfärbten Flüssigkeit krystallisirt nach dem Einengen die Oxycamphoronsäure in sehr rein ausgebildeten grofsen Prismen. Durch Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure entstehen meistens einzelne sehr gut ausgebildete Krystalle, deren Kantenlänge oft bis zu 25 mm beträgt. Nach Messungen von Ditscheiner gehören sie dem monoklinen System an. a (Klinodiag.) : b (Orthod.) : c = 1·49418 : 1 : 0·98075. Neigung von a zu c = 86°50′. Combin. : $\infty P . (\infty P \infty) . \infty P \infty . 0P . + P\infty . - {}^2/_5 P\infty$. Es ist der Winkel von $\infty P : \infty P$ = 67°40′; $\infty P\infty : \infty P$ = 56°9′; $\infty P\infty : 0P$ = 93°10′; $0P : P\infty$ = 34°13′; $\infty P : 0P$ = 92°0′; $\infty P\infty : P\infty$ = 58°50′; $\infty P : (\infty P\infty)$ 33°59′; $\infty P\infty : - {}^2/_5 P\infty$ = 107°31′ $- {}^2/_5 P\infty : \infty P$ = 80°29′. Die Oxycamphoronsäure besitzt einen angenehmen und rein sauren Geschmack. Sie ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich und wird der wässerigen Lösung beim Schütteln mit Aether vollkommen entzogen. Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° vollständig entweicht; dabei wird sie matt porcellanartig. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 210°, läfst sich unverändert destilliren und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Das *saure Kaliumsalz* $C_9H_{11}KO_6 + H_2O$ (bei 100° getrocknet) scheidet sich bei passender Concentration der Lösung in kleinen glänzenden Krystallen aus. Das *neutrale Kaliumsalz* $C_9H_{10}K_2O_6$ (bei 130° getrocknet) trocknet im Vacuum zu einer gummiartigen sehr hygroscopischen Masse ein. Das *Calciumsalz* $C_9H_{10}CaO_6$ (bei 220° getrocknet), erhalten durch Sättigen der Säure mit Calciumcarbonat, trocknet

Oxycamphoronsäure.

Oxycamphoronsäure. im Vacuum zu glasartigen Stücken ein, die zerrieben ein kreideweifses nicht sehr hygroscopisches Pulver geben. Das *Baryumsalz* $Є_9H_{10}BaΘ_6 + H_2Θ$ (bei 100° getrocknet) entsteht durch Erhitzen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit Chlorbaryum; es bildet perlmutterglänzende Blättchen. Das *Bleisalz* $(Є_9H_9Θ_6)_2Pb_3 + 2\,H_2Θ$ (bei 120° getrocknet) ist ein weifser Niederschlag, den basisch-essigs. Blei in der Lösung der Säure erzeugt. Das *Silbersalz* $Є_9H_{10}Ag_2Θ_6$ ist in Wasser ziemlich löslich und scheint sich beim Auswaschen und Trocknen, wobei es sich stark färbt, etwas zu zersetzen. Aufser dem Bleisalz konnten keine anderen Salze, in welchen 3 Atome Wasserstoff in einem Mol. der Säure durch Metall vertreten sind, erhalten werden. — Die Oxycamphoronsäure entsteht nur aus der krystallwasserhaltigen Camphoronsäure:



$$Є_9H_{12}Θ_5 + H_2Θ + Br_2 = Є_9H_{12}Θ_6 + 2\,HBr.$$

Wird wasserfreie Camphoronsäure mit Brom auf 100° erhitzt, so bildet sich ein brauner Syrup, der aber in warmem Wasser gelöst und abgedampft unter Entweichen des Broms wieder die frühere Camphoronsäure liefert. Selbst bei 135° wirkt Brom auf Camphoronsäure kaum ein; nur ein kleiner Theil verwandelt sich in eine schwarzbraune harzige Masse. Auch auf Oxycamphoronsäure wirkt Brom selbst bei 150° nicht ein. Mit schmelzendem Aetzkali zersetzt sich die Oxycamphoronsäure wie die Camphoronsäure. Beide Säuren werden durch Salpetersäure selbst nach stundelangem Kochen fast nicht angegriffen. Durch Kaliumpermanganat oder Behandlung mit Natriumamalgam werden sie nicht verändert. — Die Camphoronsäure ist ein Oxydationsproduct der Camphersäure und bildet sich, wenn diese mit Salpetersäure so lange gekocht wird, bis beim Abkühlen keine Camphersäure mehr auskrystallisirt. Die Camphresinsäure von Schwanert (1) ist ein Gemenge

(1) Jahresber. f. 1863, 395.

von Camphoronsäure und Camphersäure, die sich beide durch ihre Baryumsalze, Sättigen mit Ammoniak und Erhitzen der mit Chlorbaryum versetzten Flüssigkeit zum Sieden [s. o.]) trennen lassen.

E. Carstanjen und A. Schertel (1) haben die $\alpha$-Naphtylcarbonsäure $C_{10}H_7.COOH$ mit übermangans. Kalium oxydirt. Wird 1 Th. der nach Merz und Weith dargestellten $\alpha$-Naphtylcarbonsäure mit 3 Th. übermangans. Kalium in einen Kolben gebracht und mit Wasser zu einem dünnen Brei geschüttelt, so beginnt nach 10 Minuten die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur von selbst und man mufs zu starker Erhitzung durch Eintauchen in kaltes Wasser vorbeugen. Nach Beendigung der Reaction wird die wasserhelle alkalische Flüssigkeit abfiltrirt und mit Salzsäure versetzt, worauf sich wenig einer sehr schwer löslichen bei 156° schmelzenden Säure abscheidet. Durch Verdampfen der salzs. Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit Aether erhält man nach dem Abdestilliren desselben eine erhebliche Menge eines nicht krystallisirbaren sauren Syrups, dessen wässerige Lösung mit essigs. Blei einen voluminösen Niederschlag giebt. Nach Zersetzung desselben durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen erhält man eine in Wasser leicht lösliche, in feinen Nadeln krystallisirende Säure, welche ein ebenfalls leicht lösliches Kaliumsalz, dagegen ein fast unlösliches flockiges Baryumsalz und Bleisalz liefert. $\alpha$-Naphtylcarbonsäure, Oxydation.

Fr. Schulze (2) erhielt durch Oxydation von Kohle mit Uebermangansäure in alkalischer Lösung neben Oxalsäure (3) und anderen nicht näher untersuchten Säuren Mellithsäure. Diese Versuche wurden mit reiner (im Chlorstrom geglühter) Holzkohle, mit Graphit, sowie mit solcher Kohle, die durch Glühen von Weinstein oder durch Reduc- Mellithsäure.

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 49; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 568; Bull. soc. chim. [2] 16, 338. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 802 u. 806. — (3) Jahresber. f. 1870, 643.

tion von Kohlensäure mit Phosphor dargestellt war, ausgeführt.

Aus Mellithsäure dargestellte Säuren.

A. Baeyer (1) hat bei einer eingehenderen Untersuchung der „*Isopyromellithsäure*" (2) gefunden, dafs diese Säure ein Gemenge von zwei isomeren vierbasischen Säuren ist, denen unter Umständen noch eine dritte Substanz beigemengt ist. Zur Trennung dieser Säuren eignet sich folgender Weg am besten. Die durch Erhitzen der Hydromellithsäure mit Schwefelsäure erhaltene Masse wird mit Wasser verdünnt, mit Aether extrahirt und der röthliche Extract mehrmals mit kaltem Wasser aufgenommen. Die von der ungelöst bleibenden Trimesinsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die erhaltene farblose Flüssigkeit concentrirt. Nach einigem Stehen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von voluminösen weifsen Nadeln von *Prehnomalsäure*. Die Mutterlauge wird mit Chlorbaryum gefällt und diese Operation nach Entfernung des Baryts und der Salzsäure mehrere Male wiederholt, bis die Flüssigkeit durch Chlorbaryum nicht mehr gefällt wird. Die vereinigten Niederschläge enthalten die *Prehnitsäure*, die Mutterlauge enthält die Mellophansäure, aber noch mit Hydrosäuren verunreinigt. Zur Entfernung der letzteren versetzt man die Lösung mit Salzsäure, filtrirt das Auskrystallisirte ab und läfst die Flüssigkeit einige Zeit stehen. Dabei krystallisirte die *Mellophansäure* aus, deren Reinheit daran erkannt werden kann, dafs sie sich beim Schmelzen nicht bräunt und eisblumenartig erstarrt. Sollte dies nicht der Fall sein, so mufs sie geschmolzen und mit trockenem Aether extrahirt werden; der Rückstand ist reine Mellophansäure. — Die *Prehnitsäure*, eine Tetracarbonsäure des Benzols, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 273; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 813. — (2) Jahresber. f. 1869, 586.

der concentrirten Lösung in sehr grofsen, aber undeutlich ausgebildeten und zu Gruppen vereinigten Prismen, welche Aehnlichkeit mit dem Minerale Prehnit besitzen. Die Krystalle besitzen die Zusammensetzung $C_6H_2(COOH)_4 + 2H_2O$. Beim Erhitzen verlieren dieselben erst das Krystallwasser und schmelzen dann bei 237 bis 250° unter Anhydridbildung. Die geschmolzene Masse erstarrt schnell bei 220° zu salmiakähnlichen Krystallen und schmilzt dann von Neuem bei 239°. Mit Chlorbaryum giebt die wässerige Lösung einen Niederschlag von kleinen oktaëdrischen Krystallen, welche die Zusammensetzung $(C_{10}H_5O_8)_2Ba + 3H_2O$ oder $+ 4H_2O$ haben. Der *Methyläther* der Prehnitsäure krystallisirt in kleinen, dicken, concentrisch gruppirten Prismen, die unzersetzt subumiren, bei 104 bis 108° schmelzen und bei 81 bis 70° erstarren. Natriumamalgam verwandelt die Säure in die syrupartige *Hydroprehnitsäure*, welche beim Erhitzen Isophtalsäure neben zurückgebildeter Prehnitsäure liefert. — Die *Mellophansäure* ist die dritte Tetracarbonsäure des Benzols. Sie ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen, undeutlich ausgebildeten und zu Krusten vereinigten Krystallen, welche kein Krystallwasser enthalten. Aus einer salzsäurehaltigen Flüssigkeit scheidet sie sich in zusammengehäuften feinen Prismen aus. Die Säure fängt bei 215° an zusammenzusintern, ist bei 238° unter Anhydridbildung vollständig geschmolzen, erstarrt dann beim Abkühlen schnell in Form von Eisblumen, die nach kurzer Zeit durch Sprünge wieder unkenntlich werden, und schmilzt in diesem Zustande bei 164°. Chlorbaryum fällt die Lösung nicht. — Die *Prehnomalsäure* $C_{10}H_8O_8$, die früher (1) mit der falschen Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ als *Mesohydromellithsäure* beschrieben wurde, wird in wechselnden Mengen erhalten, weil sie durch Schwefelsäure beim Erhitzen in Prehnitsäure verwandelt

Aus Mellithsäure dargestellte Säuren.

(1) Jahresber. f. 1870, 704.

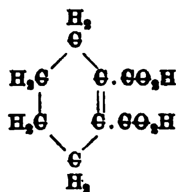
Aus Mellithsäure dargestellte Säuren

wird. Sie zeigt ein sehr verschiedenes Verhalten in Bezug auf ihre Löslichkeit in Wasser. Dampft man ihre Lösung in der Wärme ein, so erhält man eine unkrystallisirte Masse, die sich in Wasser leicht löst; nach einiger Zeit erstarrt diese Lösung aber zu einem dicken Brei von voluminösen Nadeln, die sich nur sehr schwer wieder lösen. Ebenso verhindert eine kleine Menge von dem braunen Körper, der sich beim Erhitzen der Hydromellithsäure mit Schwefelsäure bildet, die Ausscheidung derselben, und sie gelingt erst, wenn man den Farbstoff durch Behandlung mit Blei und Schwefelwasserstoff entfernt hat. Dies beruht offenbar auf einer Anhydridbildung; die Prehnomalsäure besitzt nämlich die Zusammensetzung der Prehnitsäure + Wasser : $\Theta_{10}H_6\Theta_8 + H_2\Theta = \Theta_{10}H_8\Theta_9$; dabei lagert sich das Wasser wahrscheinlich als H und ΘH an das Benzol an. Dieses ΘH scheint sehr zur Anhydridbildung geneigt, da die bei 100° getrocknete Säure die Zusammensetzung $2\,\Theta_{10}H_8\Theta_9 - H_2\Theta = \Theta_{20}H_{14}\Theta_{17}$ besitzt, während die krystallisirte $\Theta_{20}H_{14}\Theta_{17} + 4\,H_2\Theta$ also wahrscheinlich auch schon das Anhydrid ist. Die Säure ist vierbasisch; das *Silbersalz* hat die Formel $\Theta_{10}H_4\Theta_9 . Ag_4$. Ebenso wie heifse concentrirte Schwefelsäure unter Wasserabspaltung die Prehnomalsäure in Prehnitsäure verwandelt, übt wässeriges Brom dieselbe Wirkung auf die Säure aus. Dasselbe findet sogar auch schon bei der Aetherbildung statt. Behandelt man das Silbersalz mit Jodmethyl bei 100°, so erhält man Prehnitsäuremethyläther. Die bei 100° getrocknete Prehnomalsäure schmilzt bei 210° zu einer farblosen Flüssigkeit unter Entwickelung von Wasserdämpfen, bei höherer Temperatur destillirt sie wie es scheint ohne Zersetzung als farbloses Oel, das firnifsartig erstarrt und bei 180° von Neuem schmilzt. Die Lösung wird durch Chlorbaryum gefällt. — Bei der Destillation der Hydropyromellithsäure erhält man, wie schon früher (1) mitgetheilt wurde, eine

(1) Jahresber. f. 1870, 703.

Säure von der Zusammensetzung der *Tetrahydrophtalsäure.* Es destillirt dabei ein Oel über, welches in weifsen blätterigen Massen erstarrt und die Zusammensetzung $C_8H_8O_3$ besitzt, also das Anhydrid der Säure ist. Dieses Anhydrid schmilzt bei 68⁰ und destillirt in kleineren Mengen unverändert über, in Wasser ist es unlöslich, in Aether leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten desselben in harten glänzenden Blättern. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich bei gelindem Erwärmen, Wasser fällt daraus das unveränderte Anhydrid in grofsen Blättern. Bei stärkerem Erhitzen tritt Gasentwickelung ein, und die Substanz wird allmälig ganz zerstört, ohne dafs sich Phtalsäure oder Benzoësäure bildete. Beim Kochen mit Wasser geht das Anhydrid in die leicht lösliche Säure über, die in Blättern krystallisirt, bei 96⁰ schmilzt und dabei wieder in das Anhydrid verwandelt wird. Die Säure ist zweibasisch. Dafs die Tetrahydrophtalsäure noch zur Benzolgruppe gehört, geht aus ihrem Verhalten gegen Reductionsmittel hervor, da Natriumamalgam sowie Jodwasserstoff nur zwei Wasserstoffatome hinzufügen. Erhitzt man die Tetrahydrophtalsäure mit destillirter Jodwasserstoffsäure auf 230⁰, so erhält man eine in Wasser ziemlich schwer lösliche, in undeutlichen, kleinen, harten Krystallen sich abscheidende Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_4$ die *Hexahydrophtalsäure.* Sie schmilzt bei 203 bis 205⁰ und erstarrt in Nadeln. Sie ist zweibasisch. Das *Bleisalz* $C_8H_{10}O_4 . Pb + H_2O$ krystallisirt. Baeyer stellt für Tetrahydrophtalsäure die Constitutionsformel :

Aus Mellithsäure dargestellte Säuren.




auf; damit steht ihr Verhalten gegen Brom in vollständiger Uebereinstimmung. Bringt man 2 Atome Brom zu der

wässerigen Lösung der Tetrahydrophtalsäure, so erhält man eine Flüssigkeit, die beim Verdunsten über Schwefelsäure weiſse harte Krusten von *Brommalophtalsäure* $C_8H_{10}Br(OH)O_4$ liefert. Sie ist in Wasser leicht löslich und sehr leicht zersetzbar. Beim Erwärmen mit Barytwasser giebt sie Brombaryum und das Baryumsalz einer neuen Säure, der *Tartrophtalsäure* $C_8H_{10}(OH)_2O_4$. Diese ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in sehr groſsen, schön ausgebildeten Prismen. Sie destillirt bei höherer Temperatur unter Zurücklassung eines geringen Rückstandes. Das syrupartige Destillat besitzt einen eigenthümlichen Geruch nach wasserstoffärmeren Aldehyden und enthält unter anderem auch unveränderte Tartrophtalsäure. Die Säure ist zweibasisch. Das *Baryumsalz* scheidet sich in der Kälte in dünnen Blättchen, in der Wärme in körnigen Prismen ab. Das *Bleisalz* $C_8H_{10}O_6 . Pb$ krystallisirt in concentrisch vereinigten feinen Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich sind.

---

Sulfosäuren. Schwefelsäurederivate.

H. Kämmerer (1) machte vorläufige Mittheilung über das Verhalten einiger Halogenverbindungen gegen schwefels. Silber. Jodoform, Monochloressigsäure und Jodäthyl setzen sich mit in Wasser gelöstem schwefels. Silber ohne Bildung von Nebenproducten um. Aus *Jodoform* erhält man, nachdem dasselbe verschwunden ist, überschüssiges Silber durch Schwefelwasserstoff, und dieser durch Kohlensäure entfernt worden ist, nach dem Uebersättigen mit Baryumcarbonat und Einengen des Filtrates ein unter dem Mikroskope in charakteristischen Blättchen erscheinendes Salz, das die groſse Beständigkeit gegen Oxydationsmittel mit den Salzen der Methintrisulfonsäure gemein hat, in seiner Zusammensetzung jedoch nicht mit dem methintrisulfons. Baryum übereinzustimmen scheint. —

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 219; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 268.

Werden 2 Mol. *Monochloressigsäure* mit 1 Mol. schwefels. Silber und der passenden Menge von Wasser am Rückflufskühler erhitzt, so verschwindet nach etwa 24 Stunden alles Silber aus der Lösung, die dann nur noch sehr geringe Mengen von Schwefelsäure enthält, ohne dafs die Bildung von Essigsäure dabei nachgewiesen werden könnte. Das Baryumsalz der entstandenen Säure erleidet beim Eindampfen seiner Lösung partielle Zersetzung unter Gelbfärbung und Bildung von kohlens. Baryum. Es krystallisirt in Tafeln und enthält reichlich Schwefel. Durch Fällen der Lösung mit Alkohol läfst sich dagegen das Baryum- und das Natriumsalz, wie es scheint, im unzersetzten Zustande erhalten. Das Blei-, Kupfer- und Silbersalz zersetzt sich beim Stehen oder gelindem Erwärmen rasch unter Bildung von Schwefelmetall. — *Monochlorbenzoësäure* ging auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre mit schwefels. Silber keine Umsetzung ein. — *Jodäthyl* reagirt leicht auf schwefels. Silber und liefert ein leicht zu isolirendes Product.

Methylirte Isäthionsäure.

E. Erlenmeyer (1) theilt mit, dafs durch Vereinigung von Propylenoxyd (methylirtem Aethylenoxyd) mit saurem schwefligs. Alkali eine methylirte Isäthionsäure resp. ein Salz derselben entsteht (2).

Sulfomaleïnsäure.

R. Messel (3) erhielt durch mehrstündiges Kochen von Maleïnsäure mit einer Lösung von neutralem schwefligs. Kalium *saures sulfomaleïns. Kalium* $G_4H_4SO_7 . K_2 + 2 H_2O$, das sich beim Erkalten der Lösung in farblosen grofsen, leidlich gut ausgebildeten, doch nicht mefsbaren Krystallen ausscheidet. Durch Neutralisiren desselben mit Kaliumcarbonat und langsames Verdunsten der Lösung an der Luft werden durchsichtige Krystalle des *neutralen sulfomaleïns. Kaliums* $G_4H_3SO_7 . K_3 + H_2O$ erhalten. Beim Zusammen-

(1) Ann. Chem. Pharm. **158**, 260; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 278; Chem. Centr. 1871, 390; Bull. soc. chim. [2] **16**, 105. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 598. — (3) Ann. Chem. Pharm. **157**, 15.

Sulfomaleïnsäure. bringen des direct erhaltenen sauren Kaliumsalzes mit einer Bleizuckerlösung entsteht ein gelblichweifser schwerer Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird. Durch Zerlegen dieses Niederschlages mit Schwefelwasserstoff wurde nicht die freie Sulfomaleïnsäure, sondern ein *saures sulfomaleïns. Kalium* $C_4H_5SO_7 . K$ erhalten, das sich beim Ueberschichten der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit mit Weingeist bald in durchsichtigen Krystallen abscheidet. Wird es erhitzt, so bläht es sich wie Schwefelcyanquecksilber zu einer sehr voluminösen Masse auf. Dieses Salz liefert beim Fällen mit Bleizuckerlösung einen voluminösen weifsen Niederschlag von *neutralem sulfomaleïns. Blei* $(C_4H_3SO_7)_2Pb_3$ (bei 150$^0$ getrocknet), der beim Stehen oder Kochen krystallinisch wird. Es ist in Wasser wenig löslich, leicht in Essigsäure. Baryumsalze erzeugen in den Lösungen der sulfomaleïns. Salze einen weifsen pulverigen Niederschlag, welcher in kaltem Wasser wenig, reichlicher in heifsem löslich ist und bei 130$^0$ getrocknet der Formel $(C_4H_3SO_7)_2Ba_3$ entspricht. Kohlens. Calcium sättigt die freie Sulfomaleïnsäure nicht vollständig; es resultirt hierbei eine sauer reagirende Flüssigkeit, welche nach dem Eindampfen selbst bei längerem Stehen nicht krystallisirt, sondern (besonders leicht in dünner Schicht) als feste durchsichtige Masse erstarrt. Durch Weingeist wird ein Salz in verdünnter Lösung als Pulver, welches leicht wieder zusammenklebt, in concentrirter Lösung als Syrup gefällt. Es ist dies jedenfalls ein Salz mit 2 Aeq. Calcium, wie es die Sulfobernsteinsäure unter gleichen Bedingungen auch liefert. Ein neutral reagirendes *Calciumsalz* $(C_4H_3SO_7)_2Ca_3 + x H_2O$ kann aus diesem sauren Salz durch Neutralisiren mit Kalkmilch und Behandeln mit Kohlensäure erhalten werden. Die concentrirte Lösung dieses Salzes erstarrte nach mehrwöchentlichem Stehen plötzlich zu einer festen Krystallmasse. Das *sulfomaleïns. Silber* $C_4H_3SO_7 . Ag_3$ ist ein schwerer, in kaltem Wasser etwas, reichlich in heifsem Wasser löslicher Niederschlag,

der sich nicht bei 100° zersetzt, sich in Salpetersäure leicht löst und aus dieser Lösung durch Ammoniak nicht wieder ausgefällt wird, also in salpeters. Ammoniak löslich ist. Die freie *Sulfomaleïnsäure* erhält man durch Zerlegung des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff. Aus der concentrirten Lösung setzen sich bei längerem Stehen im Vacuum undeutliche Krystalle ab. Beim Schmelzen der Sulfomaleïnsäure mit Kali entsteht neben schwefligs. Kalium nur Fumarsäure. Nach der Methode von Fehling (1) dargestellte Sulfobernsteinsäure (2) erwies sich als identisch mit der Sulfomaleïnsäure und der von Credner (3) beschriebenen Sulfofumarsäure.

Th. Wieland (4) fand, daſs die drei isomeren Brenzcitronensäuren $C_5H_6O_4$ sich mit schwefligs. Alkalien vereinigen. Wird neutrales schwefligs. Kalium mit *Itaconsäure* in mäſsig concentrirter Lösung einige Stunden lang gekocht, so entsteht *brenzweinsulfos. Kalium*, das durch Abdampfen syrupartig, durch Fällen mit Alkohol gummiartig erhalten wird. Seine Lösung giebt mit Baryum oder Bleiacetat amorphe kleisterartige Niederschläge, die zu glasigen Massen eintrocknen. Eisen-, Kupfer-, Quecksilber- Brenzweinsulfosäure.

(1) Ann. Chem. Pharm. **38**, 285 u. **49**, 208. — (2) Zur Prüfung, ob die beim Schmelzen der Sulfosäure mit Kali gebildete Fumarsäure als secundäres Zersetzungsproduct der zuerst entstandenen Aepfelsäure auftritt, kochte Messel sulfobernsteins. Kalium längere Zeit mit möglichst concentrirter Kalilauge. Die Flüssigkeit entwickelte auf Zusatz von Schwefelsäure schweflige Säure. Sie wurde stark eingeengt und mit verdünntem Weingeist ausgezogen. Nach dem Verjagen des Weingeistes wurde der Rückstand in Wasser gelöst und mit Chlorbaryum versetzt, worauf ein Niederschlag entstand, der neben Schwefelsäure Oxalsäure enthielt, während sich im Filtrat Essigsäure nachweisen lieſs; beide sind wohl Zersetzungsproducte der Aepfelsäure. Das mit Chlorbaryum versetzte Filtrat schied beim Verdampfen harte gelblichweiſse Krystalle von *sulfoessigs. Baryum* $C_2H_2SO_5 . Ba + H_2O$ ab. — (3) Jahresber. f. 1870, 733. — (4) Ann. Chem. Pharm. **157**, 34; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 79; Chem. Centr. 1871, 129; Bull. soc. chim. [2] **15**, 89.

Brenzweinsulfosäure.

und Zinksalze fällen die Lösung des Kaliumsalzes nicht. Durch Chlorcalcium dagegen fällt ein krystallinisches, in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliches, in Alkohol unlösliches *Calciumsalz* $(C_5H_5SO_7)_2Ca_3 + 7 H_2O$. Dieses verliert bei 110° 5 Mol. $H_2O$, enthält bei 160° getrocknet nur noch 1 Mol. $H_2O$, ist bei 180° getrocknet wasserfrei und zersetzt sich bei 190 bis 200°. Daraus die freie Säure durch Zersetzen mit Oxalsäure darzustellen, gelang nicht, insofern neben freier Oxalsäure Kalk in Lösung blieb. Durch Behandeln des Calciumsalzes mit verdünntem Weingeist und Schwefelsäure und Verdampfen des Filtrates wurde die rohe Brenzweinsulfosäure in undeutlich ausgebildeten Krystallen erhalten, deren vollständige Reinigung nicht gelang. Bei theilweiser Neutralisation der Säure mit Kaliumcarbonat oder Ammoniak entstehen warzenförmig krystallisirende saure Salze, die in Wasser leicht, in verdünntem Alkohol schwieriger und in starkem Alkohol nicht löslich sind. Bei Einwirkung von Kaliumsulfit auf *Citracon-* und *Mesaconsäure* entstehen Sulfosäuren, die, soweit sie untersucht wurden, mit der beschriebenen Brenzweinsulfosäure in ihren Eigenschaften übereinstimmen. — Durch Schmelzen mit Kali liefern alle drei Säuren neben schwefligs. Kalium eine Säure $C_5H_8O_5$, die mit der *Oxypyroweinsäure* von Simpson (1) identisch zu sein scheint. Sie bildet harte kleine Krystalle, die in kaltem Wasser sehr leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich sind. Sie wird aus neutraler Lösung durch Kupfersalze in maximo bläulichweifs gefällt. Das *Silbersalz* $C_5H_6O_5 . Ag_2 + H_2O$ verliert sein Krystallwasser bei 65° und zersetzt sich schon bei 100°.

Acetonsulfosäure.

C. Bender (2) theilte Weiteres mit über die *Acetonsulfosäure* $CH_3-CO-CH_2-SO_3H$ (3). Sie wurde aus dem

(1) Jahresber. f. 1864, 394. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 517; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 568; Chem. Centr. 1871, 468; Bull. soc. chim. [2] 16, 106. — (3) Jahresber. f. 1870, 731.

in früher beschriebener Weise dargestellten Kaliumsalz durch genaue Zersetzung mittelst verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und mit Alkohol extrahirt. Die so erhaltene rohe Säure wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbad von Alkohol befreit, mit reinem Bleioxyd neutralisirt und durch Zersetzung des sehr löslichen Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff in reinem Zustande gewonnen. Sie bildet einen farblosen, nicht krystallisirbaren Syrup. Das *Barymsalz* $(\mathrm{C_3H_5SO_4})_2\mathrm{Ba} + \mathrm{H_2O}$ krystallisirt in farblosen glänzenden Blättchen. Das lufttrockene Salz verliert einen Theil seines Wassers über Schwefelsäure und alles Wasser bei 100°. Das *Bleisalz* $(\mathrm{C_3H_5SO_4})_2\mathrm{Pb} + \mathrm{H_2O}$ krystallisirt in farblosen, sehr leicht löslichen Blättchen. Es reagirt sauer. Bei 140° schmilzt es, beim Erhitzen auf 170° wird es zersetzt. Gefälltes Quecksilberoxyd wird leicht von Acetonsulfosäure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst. Beim Erwärmen erfolgt eine Abscheidung von farblosen, in Wasser ganz unlöslichen Blättchen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit lassen sich keine Krystalle gewinnen. Das *Kupfersalz* $3[(\mathrm{C_3H_5SO_4})_2\mathrm{Cu}] + 4\,\mathrm{H_2O}$ bildet bläulichgrüne, leicht lösliche Blättchen. Es reagirt sauer. Alle Salze sind in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht löslich und schwierig krystallisirbar. Concentrirte Kalilauge wirkt nicht auf die Acetonsulfosäure zersetzend ein. — Wird acetonsulfos. Kalium mit reinem Cyankalium in einer Retorte erhitzt, so sublimirt eine leicht flüchtige Verbindung an die Wandung des Retortenhalses. Dieselbe ist schön krystallisirt, in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser löslich. Der Stickstoffgehalt entsprach nahezu der Formel $\mathrm{CH_3 - CO - CH_2 - CN}$.

Acetonsulfosäure.

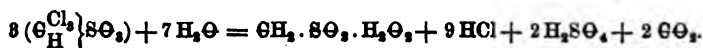
Erhitzt man nach N. Jazukowitsch (1) gleiche Gewichtsmengen von trichlormethylschwefligs. Kalium und

Mono-, di- und trichlormethylschwefligs. Kalium gegen Aetzkali.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 235; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 500; Bull. soc. chim. [2] 16, 104.

Mono-, di- und trichlormethylschwefligs. Kalium gegen Aetzkali.

festem Aetzkali mit so viel Wasser, daſs Alles gelöst bleibt, in zugeschmolzenen Röhren auf 100 bis 120°, so bildet sich nach einigen Stunden ein flockiger Niederschlag, der nach dreimaligem Umkrystallisiren als Kruste erhalten wird. Die Analyse führte zu der Formel : $\mathrm{CH_2 . S\Theta_2 . K_2\Theta_2}$. Für seine Bildung giebt **J a z u k o w i t s c h** die Gleichung :



$$3\left(\mathrm{C}\begin{matrix}\mathrm{Cl_3}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{S\Theta_2}) + 7\,\mathrm{H_2\Theta} = \mathrm{CH_2 . S\Theta_2 . H_2\Theta_2} + 9\,\mathrm{HCl} + 2\,\mathrm{H_2S\Theta_4} + 2\,\mathrm{C\Theta_2}.$$

Auch bei der Darstellung des trichlormethylschwefligs. Kaliums aus dem Chlorid dieser Säure mit überschüssiger Kalilauge bildet sich etwas dieses Salzes und entsteht es auch aus mono- und dichlormethylschwefligs. Kalium. Es wurde von schwach gelblicher Farbe erhalten. Dasselbe ist sehr schwer löslich in Wasser und unlöslich in 85-grädigem Alkohol, enthält kein Krystallwasser, reagirt neutral, wird bei 150° noch nicht zersetzt, verkohlt aber bei stärkerem Erhitzen. Chlorbaryum fällt sogleich in angesäuerter sowie neutraler Lösung Baryumsulfat. Die Säure $\mathrm{CH_2 . S\Theta_3 . H_2\Theta_2}$ scheint in freiem Zustande nicht zu existiren, wenigstens gaben alle Versuche sie zu erhalten nur Zesetzungsproducte, wie Kohlenoxyd und Schwefelsäure.

Darstellung aromatischer Sulfosäuren mittelst $\mathrm{S\Theta_2 . \Theta H . Cl}$.

**H. E. A r m s t r o n g** (1) hat durch Einwirkung von Schwefelsäureoxychlorid $\mathrm{S\Theta_2 . \Theta H . Cl}$ auf mehrere Körper verschiedene Sulfosäuren dargestellt. — Schwefelsäureoxychlorid (1 Mol.) wirkt auf Monobrombenzol (1 Mol.), das mit Schwefelkohlenstoff verdünnt ist, nicht sehr heftig unter Entwickelung von Salzsäure ein. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs wurde mit Wasser versetzt, wobei *Brombenzolsulfosäure* als Hauptproduct der Reaction in Lösung ging (dessen Baryumsalz die Zusammensetzung $\mathrm{(C_6H_4BrS\Theta_3)_2Ba + 3\,H_2\Theta}$ besaſs) während eine halbfeste Masse sich abschied, aus der durch Umkrystallisiren aus

(1) Chem. Soc. J. [2] 9, 178; Chem. News 23, 188; Zeitschr. Chem. 1871, 321; Chem. Centr. 1871, 328.

Darstellung aromatischer Sulfosäuren mittelst $SO_2 . OH . Cl$.

Alkohol lange, weifse, bei 168° schmelzende Nadeln von *Dibromsulfobenzid* $(C_6H_4Br)_2SO_2$ erhalten wurden. — Auf Nitrobenzol wirkt das Oxychlorid nur langsam ein. Beim Mischen mit Wasser schied sich nur eine kleine Menge einer schwarzen theerigen Masse ab, während unreine *Nitrobenzolsulfosäure* in Lösung ging. Die gelöste Sulfosäure wurde in das Baryumsalz verwandelt. Da dieses jedoch sehr unrein war, wurde durch Uebersättigen mit Baryt und Behandeln mit Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure die *Amidobenzolsulfosäure* dargestellt. Nach Schmitt (1) ist die durch Behandlung von Nitrobenzol mit Schwefelsäure und nachherige Reduction entstehende Amidobenzolsulfosäure, welche mit $^1/_2$ Mol. $H_2O$ krystallisirt, verschieden von der aus Anilin dargestellten Sulfanilsäure, die mit 1 Mol. $H_2O$ krystallisirt; die von Armstrong erhaltene Sulfosäure enthielt 1 Mol. $H_2O$, war aber viel leichter löslich als Sulfanilsäure und zeigte auch eine andere Krystallform. — Auf flüchtiges, bei 45° schmelzendes Nitrophenol wirkt Schwefelsäureoxychlorid sofort ein. Das nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende Product löste sich ganz in Wasser und lieferte die Lösung nach successiver Behandlung mit kohlens. Blei, Schwefelwasserstoff und kohlens. Kalium und Einengen die charakteristischen gelben Nadeln des *nitrophenolsulfos. Kaliums* $C_6H_3(NO_2) . OK . SO_3K + 2H_2O$, dessen Lösung auf Zusatz von Essigsäure die hellgelben Nadeln des Salzes $C_6H_3(NO_2) . OH . SO_3K$ abschied. Auch die nichtflüchtige Modification des Nitrophenols giebt mit Schwefelsäureoxychlorid eine Sulfosäure, die aber durch Wasser wieder in Schwefelsäure und Nitrophenol zersetzt wird. — Naphtalin wird durch Schwefelsäureoxychlorid heftig angegriffen, und erhält man nach Beendigung der Reaction durch Erhitzen auf 100° durch

(1) Jahresber. f. 1859, 468.

Zusatz von Wasser neben unverändertem Naphtalin eine Lösung, welche beide Modificationen der *Naphtalinsulfosäure* zu enthalten scheint. Bei Einwirkung von 2 Mol. Schwefelsäureoxychlorid auf 1 Mol. Naphtalin entsteht eine *Naphtalindisulfosäure*.

Benzolsulfosäure.

M. Ascher und V. Meyer (1) haben nachgewiesen, dafs die Phenylschwefelsäure, welche Schmitt (2) durch Zersetzung der Diazoverbindung $C_6H_4N_2SO_3$ mit Alkohol erhielt und als isomer mit der gewöhnlichen Benzolsulfosäure betrachtete, mit letzterer völlig identisch ist. Das *Kaliumsalz* scheidet sich beim Erkalten der heifs gesättigten alkoholischen Lösung in voluminösen Flocken ab, die beim längeren Verweilen in der Mutterlauge krystallinisch wurden. Bei langsamem Krystallisiren aus kalter alkoholischer Lösung bildet es feine, dicht verwachsene Nadeln. Es wurde ferner noch dargestellt das *Chlorid* $C_6H_5SO_2Cl$, das *Amid* $C_6H_5SO_2 . NH_2$ und das *Anilid* $C_6H_5SO_2 . NH(C_6H_5)$. Von letzterem lösen 1000 Theile Wasser bei 16° 4·3 Theile. Die genannten Verbindungen der Schmitt'schen Säure wurden mit den entsprechenden aus gewöhnlicher Benzolsulfosäure dargestellten verglichen und erwies sich hierbei die völlige Identität beider Säuren.

Isobrombenzolsulfosäure.

A. Wölz (3) hat auf Veranlassung von Fittig die Versuche von Garrick (4) bezüglich des Verhaltens der Isobrombenzolsulfosäure beim Schmelzen mit Kali wiederholt und gefunden, dafs hierbei Resorcin entsteht (5). Beim Destilliren des isobrombenzolsulfos. Kaliums mit Cyankalium erhielt Wölz Benzonitril und Paradicyanbenzol;

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 323; Chem. Centr. 1871, 370; Bull. soc. chim. [2] **16**, 127. — (2) Jahresber. f. 1861, 623. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 449. — (4) Jahresber. f. 1869, 395. — (5) Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dafs beim Sublimiren von *Hydrochinon* keine Spur von Resorcin oder Brenzcatechin gebildet wird (vgl. diesen Bericht S. 620), und dafs auch bei viertelstündigem Schmelzen von Hydrochinon mit Kali dieses nicht verändert wird.

beide wurden durch Destillation mit Wasserdämpfen von einander getrennt.

Dibrombenzolsulfosäure.

R. Williams (1) hat durch Auflösen von Dibrombenzol (Schmelzp. 89°; Siedep. 219°) in rauchender Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Sättigen mit Kalk, Zersetzen des Calciumsalzes mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Alkohol Dibrombenzolsulfosäure dargestellt. Die auf diese Weise erhaltene, oder besser die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bildet seideglänzende Nadeln, die nach und nach in grofse derbe Tafeln übergehen. Sie ist sehr löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol, noch weniger in Aether. Bei 117° scheint die Säure, indem sie sich bräunt, zu schmelzen. Auch Ad. Wölz (2) hat dieselbe Säure dargestellt und gefunden, dafs sie mit 3 Mol. $H_2\Theta$ krystallisirt, von denen sie nur 2 bei 100° entläfst. Den Schmelzpunkt der 3 Mol. $H_2\Theta$ enthaltenden Säure fand Wölz zu 97 bis 98°, den Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Säure etwas höher als Williams. Da die Angaben von Williams und von Wölz bezüglich einiger Salze dieser Dibrombenzolsulfosäure in einzelnen Punkten von einander abweichen, so mögen sie hier einander gegenübergestellt werden.

| Williams. | Wölz. |
|---|---|
| *Kaliumsalz* | |
| $\Theta_6H_3Br_2S\Theta_3.K+H_2\Theta$. Mit kohlens. Kalium aus dem Calciumsalz abgeschieden, bildet das Salz feine rhombische (?) leicht lösliche Nadeln, die ihr Wasser leicht verlieren. | $\Theta_6H_3Br_2S\Theta_3.K+H_2\Theta$. Aus dem Baryumsalz mit schwefels. Kalium erhalten, bildet das Salz glänzende büschelig zusammengeordnete Nadeln, die in Wasser, auch in Alkohol leicht löslich sind. |
| *Calciumsalz* | |
| $(\Theta_6H_3Br_2S\Theta_3)_2\Theta a + 4\,H_2\Theta$, aus der freien Säure und Kalk erhalten, | $(\Theta_6H_3Br_2S\Theta_3)_2\Theta a + 9\,H_2\Theta$, aus der freien Säure mit kohlens. Cal- |

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 302; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 626; Bull. soc. chim. [2] 16, 311. — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 358; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 778; Bull. soc. chim. [2] 16, 312.

Dibrombenzolsulfosäure.

| Williams. | Wölz. |
|---|---|
| bildet es langsam krystallisirt lange, farblose, in Wasser sehr lösliche, rhombische (?) Nadeln. | cium erhalten, bildet seideglänzende, zu Büscheln vereinigte, in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich lösliche Nadeln, die an der Luft schnell verwittern. |

*Baryumsalz*

| | |
|---|---|
| $(C_6H_3Br_2SO_3)_2Ba + 2H_2O$, dargestellt durch Sättigen der Säure mit kohlens. Baryum, bildet feine rhombische (?), leicht lösliche, farblose vierseitige Tafeln, die ihr Wasser über Schwefelsäure verlieren. | $(C_6H_3Br_2SO_3)_2Ba$, in derselben Weise dargestellt, krystallisirt in zarten perlmutterglänzenden, in kaltem Wasser wenig, in heifsem leicht löslichen rhombischen Blättern. Ueber Schwefelsäure getrocknet ist es wasserfrei. |

*Bleisalz*

| | |
|---|---|
| $(C_6H_3Br_2SO_3)_2Pb + 3H_2O$ scheidet sich aus gesättigten Lösungen zunächst in feinen langen sechsseitigen rhombischen (?) Prismen aus, die später in grofse derbe rhombische Tafeln übergehen. Es ist weniger leicht löslich als die übrigen Salze. | $(C_6H_3Br_2SO_3)_2Pb + 3H_2O$ bildet in Wasser nicht sehr leicht lösliche, anscheinend rhombische Blättchen. |

Das *Natriumsalz* $C_6H_3Br_2SO_3 . Na + 1^1/_2 H_2O$ bildet sehr lösliche lange farblose Nadeln, die nicht über Schwefelsäure verwittern (Williams). Das *Silbersalz* $C_6H_3Br_2SO_3 . Ag + 3H_2O$, aus dem Calciumsalz mit salpeters. Silber abgeschieden, bildet durchsichtige rhombische (?) sehr lösliche Nadeln, die ihr Krystallwasser leicht über Schwefelsäure verlieren (Williams). Das *Ammoniumsalz* $C_6H_3Br_2SO_3 . NH_4 + x H_2O$ krystallisirt aus concentrirter Lösung in glänzenden Nadeln. Krystallisirt es langsam aus, so erhält man derbe scharfkantige tafelförmige, in Wasser sehr lösliche Krystalle (Wölz). Das *Kupfersalz* $(C_6H_3Br_2SO_3)_2Cu$, aus dem Baryumsalz mit schwefels. Kupfer erhalten, bildet glänzende, lang gezogene, in Wasser sehr lösliche Blätter von der Farbe der Kupfersalze. Das Salz verwittert an der Luft sehr rasch. Es scheint mit variablen Mengen von Krystallwasser zu kry-

stallisiren; die Bestimmungen weisen auf einen grofsen Gehalt, 14 Mol., hin (Wölz). Wölz hält die beschriebene Säure nur für isomer und nicht für identisch mit der von Schmitt (1) erhaltenen Dibrombenzolsulfosäure. Wölz hat versucht, durch Schmelzen der Sulfosäure mit Kali ein dreiatomiges Phenol darzustellen, erhielt aber die dabei entstehende Verbindung in Mengen, die zur Untersuchung nicht ausreichten. Aus demselben Grunde blieben auch Versuche, durch Schmelzen der Dibrombenzolsulfosäure mit Cyankalium und Behandeln des gebildeten Benzoltricyanids mit Kali eine Benzoltricarbonsäure darzustellen, ohne bestimmtes Resultat. — Durch anhaltendes Kochen der Dibrombenzolsulfosäure mit rauchender Salpetersäure erhielt Williams *Dibromnitrobenzolsulfosäure* $C_6H_2Br_2(NO_2)SO_3H$ als in Wasser sehr lösliche Masse. Das *Kaliumsalz* $C_6H_2Br_2(NO_2)SO_3K + 2^1/_2 H_2O$ entsteht bei Behandlung der Säure mit kohlens. Kalium oder Kalilauge (2). Es bildet farblose, kleine, in Wasser und Alkohol sehr lösliche Nadeln, welche leicht durch eine sehr geringe Menge eines in rubinrothen Nadeln krystallisirenden Salzes verunreinigt sind. Das *Barymsalz* $(C_6H_2Br_2(NO_2)SO_3)_2Ba + 2^1/_2 H_2O$ bildet kleine Nadelanhäufungen, die von einer sehr geringen Menge eines rothgelben Salzes leicht durch ihre gröfsere Löslichkeit in Wasser getrennt werden können. Das *Strontiumsalz* $(C_6H_2Br_2NO_2SO_3)_2Sr + H_2O$ (?) bildet mikroskopische, sehr lösliche, farblose Krystallnadeln. Das *Kupfersalz* $(C_6H_2Br_2(NO_2)SO_3)_2Cu + H_2O$ ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich und hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als Syrup, in dem sich nach und nach Krystallwarzen bilden. Das *Bleisalz* $(C_6H_2Br_2NO_2SO_3)_2Pb + 2 H_2O$ bildet sehr kleine, röthliche, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Dibromnitrobenzolsulfosäure.

(1) Jahresber. f. 1861, 625. — (2) Es beeinflufst also die Nitrogruppe das Brom entweder nicht oder doch sehr wenig in der Weise, dafs es sich leichter mit Metallen umsetzt.

Nitrobenzolsulfosäure.

H. Rose (1) machte Mittheilung über Nitrobenzolsulfosäure (2). Zur Darstellung derselben läfst man ein Gemenge von Nitrobenzol mit etwa dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure (3) einige Wochen an einem warmen Orte stehen, giefst in viel Wasser ein, sättigt mit Baryt und scheidet die Säure aus dem umkrystallisirten Salz wieder ab. Ihre Lösung läfst sich unzersetzt eindampfen. Man erhält sie in blätterigen wasserhellen Massen, die über Schwefelsäure verwittern und dabei undurchsichtig weifs werden. Sie ist sehr zerfliefslich, weshalb Krystallwassergehalt und Schmelzpunkt (60 bis 70°) nicht genau bestimmt werden konnten. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich, in Aether fast unlöslich; auch aus concentrirter alkoholischer Lösung wird sie durch Aether nicht ausgeschieden. Die Säure und ihre Salze schmecken intensiv bitter. Das *Baryumsalz* $(C_6H_4(NO_2)SO_3)_2Ba + H_2O$ bildet kleine, etwas gelbliche, harte Krystalle, die sich leicht in heifsem Wasser, schwer in kaltem lösen und auch in kochendem Alkohol so gut wie unlöslich sind. Es unterscheidet sich dadurch von dem von Otto und Ostrap (4) dargestellten Baryumsalz. Das *Bleisalz* $(C_6H_4(NO_2)SO_3)_2Pb + 2H_2O$ krystallisirt in weifsen grofsen Warzen. Es löst sich leicht in kaltem Wasser, noch leichter in heifsem, ist ziemlich löslich in kaltem Alkohol und leicht in kochendem. Durch Aether wird es aus der alkoholischen Lösung gefällt. Das *Calciumsalz* ist in heifsem Wasser so leicht löslich, dafs eine auf dem Wasserbade möglichst concentrirte Lösung beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. Bei schnellem Abkühlen sehr concentrirter Lösungen krystallisirt das Salz in glänzenden Blättchen von der Zusammensetzung $(C_6H_4(NO_2)SO_3)_2Ca$

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 284; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 500; Bull. soc. chim. [2] **16**, 310. — (2) Jahresber. f. 1861, 626. — (3) Mit gewöhnlicher Schwefelsäure wurden keine günstigen Resultate erhalten. — (4) Jahresber. f. 1866, 570.

$+ 3 H_2O$. Bei langsamem Abkühlen weniger concentrirter Lösungen erhält man wasserhelle centimetergrofse Prismen, die 2 Mol. $H_2O$ enthalten. Das Salz löst sich nicht schwer in kochendem Alkohol, krystallisirt daraus beim Erkalten und wird aus dieser Lösung durch Aether gefällt. Das *Kupfersalz* $(C_6H_4(NO_2)SO_3)_2Cu + 4 H_2O$ krystallisirt in schwach grünlich gefärbten, ziemlich grofsen Prismen, die in Alkohol leicht löslich sind und sich in Wasser fast so leicht wie das Calciumsalz lösen. Das *Kaliumsalz* $C_6H_4(NO_2)SO_3K$ ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus concentrirter heifser Lösung in glänzenden Blättchen, aus verdünnterer beim Erkalten in Büscheln zolllanger Nadeln. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, in heifsem nicht sehr leicht löslich. Aus alkoholischer Lösung wird es durch Aether gefällt. Das *Natriumsalz* krystallisirt in kleinen Blättchen, die in kaltem Wasser leicht, in heifsem noch leichter löslich sind. In kochendem Alkohol ist es sehr leicht, in kaltem weit weniger leicht löslich. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung mit Aether scheidet es sich nach einiger Zeit in schönen Krystallen aus. Nitrobenzolsulfosäure.

O. Müller (1) hat gefunden, dafs beim Erhitzen von Sulfanilsäure neben viel Kohle und Strömen von schwefliger Säure schwefels. und schwefligs. Anilin gebildet werden. Sulfanilsäure.

R. Brunner (2) hat aus Benzolmonosulfosäure durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid dargestellte Benzoldisulfosäure als Kaliumsalz mit Cyankalium gemengt destillirt. Neben viel Ammoniumcarbonat wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche aus Benzol, Benzonitril und einem bei 195° noch nicht siedenden, beim Erkalten erstarrenden Körper bestand, der in kleinen weifsen Nadeln Benzoldisulfosäure.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 978 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 984 (Corresp.).

krystallisirt. Derselbe ist das *1,4 Dicyanbenzol,* denn er liefert beim Kochen mit Alkali neben Ammoniak Terephtalsäure. Die auf gewöhnliche Weise dargestellte Benzoldisulfosäure ist somit, wenigstens gröfstentheils, die 1,4 Verbindung. — Um eine vielleicht isomere Benzoldisulfosäure zu erhalten, wurde der Versuch gemacht, *Thiophenol* mit Schwefelsäure in eine Thiophenolsulfosäure zu verwandeln, welche dann durch Oxydation eine Benzoldisulfosäure hätte liefern können. Das Thiophenol löste sich jedoch unter Entwickelung von schwefliger Säure in kalter Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe auf. Beim Verdünnen mit Wasser verschwand die Färbung und es schied sich ein röthlich gefärbter Körper aus, dessen Analyse annähernd mit der Formel $C_6H_6SO_2$ übereinstimmte:



$$C_6H_6S + 2H_2SO_4 = C_6H_6SO_2 + 2H_2O + 2SO_2.$$

Er wäre demnach ein Isomeres der benzolschwefligen Säure, von welcher er sich durchaus unterscheidet.

Toluolsulfosäuren, Oxydation.

J. Remsen (1) theilte eine Untersuchung mit über das Verhalten der Toluolsulfosäuren bei der Oxydation. Das Gemisch der Kaliumsalze der rohen, Ortho- und Parasäure enthaltenden Toluolsulfosäure wurde mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure behandelt in der Erwartung, dafs die Orthosäure vollständig verbrennen würde (2). Die Oxydation, einmal durch gelindes Erwärmen eingeleitet, geht rasch von selbst vor sich, indem sich bis zu Ende der Operation Gase entwickeln. Das Product wird mit Wasser verdünnt, das Chromoxyd und die überschüssige Schwefelsäure mit Kreide gefällt, aus dem Filtrat überschüssige Chromsäure mit Barytwasser niedergeschlagen und die Lösung zur Trockne verdampft, wobei ein Gemenge von Aetzkali mit den Kaliumsalzen der neuen Solfosäuren hinterbleibt. Durch Uebersättigen mit Schwefel-

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 297; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 629; Bull. soc. chim. [2] 16, 322. — (2) Dieser Bericht S. 430.

säure und Ausziehen mit Alkohol erhält man die von Remsen (1) beschriebene *Parasulfobenzoësäure*, die durch ihr saures Baryumsalz von anderen leicht löslichen Beimengungen (2) getrennt werden kann. Wird das Gemenge der Kaliumsalze mit Kali geschmolzen, so erhält man Paraoxybenzoësäure und daneben Salicylsäure, was darauf hindeutet, dafs die Methylgruppe in beiden Toluolsulfosäuren oxydirt wird und dafs die Orthosäure nicht verbrannt wird; auch nachdem das Gemenge der Toluolsulfosäuren zwei Tage lange mit einem grofsen Ueberschufs von Chromsäuregemisch gekocht worden war, wurde dasselbe Resultat erhalten. — Die *Parasulfobenzoësäure* ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in farblosen Nadeln. Sie ist nicht zerfliefslich und schmilzt über 200°. Das *saure Natriumsalz*, dargestellt durch Neutralisiren und Fällen der Lösung des sauren Baryumsalzes mit kohlens. Natrium und Versetzen der Lösung mit Salzsäure, krystallisirt in glänzenden, sternförmig gruppirten langen Säulen, die ziemlich leicht löslich in Wasser sind. Das *neutrale Baryumsalz* ist viel leichter löslich als das saure und krystallisirt in kleinen verästelten, zu Warzen vereinigten Nadeln. Das *neutrale Calciumsalz* ist ein amorphes Pulver, das in kaltem Wasser etwas leichter löslich ist als in heifsem.

Toluolsulfosäuren, Oxydation.

H. Hübner und Fr. C. G. Müller (3) haben aus der von Ihnen (4) beschriebenen Bromtoluolsulfosäure durch Behandeln der wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit Natriumamalgam eine *Toluolsulfosäure* erhalten. Nach 6 tägiger Einwirkung wurde mit Schwefelsäure gesättigt,

Orthotoluolsulfosäure.

(1) Dieser Bericht S. 686. — (2) Die einzige Substanz, die in der Lösung aufgefunden werden konnte, ist ein viel leichter lösliches Baryumsalz, das nicht sehr gut krystallisirt. Remsen hält es für das saure Baryumsalz der Orthosulfobenzoësäure. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 15; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 84; Bull. soc. chim. [2] 15, 247. — (4) Jahresber. f. 1870, 746.

Orthotoluolsulfosäure. durch Eindampfen das schwefels. Natrium gröfstentheils entfernt, aus der zur Trockne verdampften Mutterlauge mittelst Phosphorsuperchlorid das Chlorid der Toluolsulfosäure dargestellt und dieses nach dem Auswaschen durch Erhitzen mit Wasser auf 130° zersetzt. Die so erhaltene Lösung wurde verdampft, bis die Temperatur auf 110° stieg, und dann bei dieser Temperatur so lange ein kräftiger Luftstrom durchgeleitet als noch Salzsäure vorhanden war. Die Toluolsulfosäure hinterbleibt als bräunlich gefärbter, beim Erkalten krystallinisch erstarrender Syrup. Die folgenden Salze derselben sind in Wasser und in Alkohol aufserordentlich löslich; sie stimmen bezüglich des Krystallwassergehaltes mit den entsprechenden gebromten Salzen überein. Das *Baryumsalz* $(C_7H_7SO_3)_2Ba + 2H_2O$ scheidet sich aus Wasser oder Alkohol als Pulver ab, in welchem selbst unter dem Mikroskop keine Krystalle zu erkennen sind. Das *Calciumsalz* $(C_7H_7SO_3)_2Ca$ ist in der Kälte löslicher als in der Wärme und scheidet sich beim Erwärmen seiner gesättigten alkoholischen Lösung in kleinen glänzenden Täfelchen aus. Es krystallisirt nicht aus Wasser. Das *Bleisalz* $(C_7H_7SO_3)_2Pb + 2H_2O$ scheidet sich aus seiner wässerigen Lösung in zu Rosetten vereinigten Blättern aus. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es in zolllangen Nadeln; aus einer solchen Lösung wird es durch Aether sofort in kleinen, glänzenden Täfelchen ausgefällt. Verliert bei 130° das Wasser und ist dann sehr hygroskopisch. Das *Natriumsalz* $C_7H_7SO_3.Na + {}^1/_2 H_2O$ krystallisirt aus Wasser unvollkommen, besser aus absolutem Alkohol in grofsen glänzenden Blättern. Das *Kaliumsalz* $C_7H_7SO_3K + {}^1/_2 H_2O$ scheidet sich aus absolutem Alkohol, in dem es weit weniger löslich ist, als die übrigen Salze, in naphtalinartigen Blättchen ab, die namentlich getrocknet aufserordentlich glänzend sind. Ueber Schwefelsäure verliert es kein Wasser. Das aus dem Kaliumsalz mittelst Phosphorsuperchlorid dargestellte *Toluolsulfosäurechlorid* $C_7H_7SO_2.Cl$ ist eine in Wasser unlösliche, klare,

ganz schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, die bei —10° nicht erstarrt, sich im zugeschmolzenen Rohr bei 130° mit Wasser leicht zersetzt und durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in *Toluolsulfhydrat* $C_7H_7.SH$ übergeht. Dieses ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von heftigem Geruch. Bei —10° ist es noch flüssig, löst sich nicht in Wasser, ist leicht löslich in Alkohol, wirkt ätzend auf der Haut und löst Schwefel und Jod. Mit Metallen bildet es schwer lösliche Verbindungen. Durch mehrtägiges Kochen mit verdünnter Salpetersäure liefert es *Toluoldisulfid* $(C_7H_7S)_2$ als ein gelbliches, bei —12° nicht fest werdendes Oel, das nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether und Xylol leicht löslich ist. Unter Zersetzung siedet es ungefähr bei 150°. Während verdünnte Salpetersäure es nicht angreift, verwandelt es concentrirte in eine braune harzige Masse. Das *Toluolsulfosäureamid* $C_7H_7.SO_2.NH_2$ wurde durch Kochen des Clorids mit wässerigem Ammoniak und Ausziehen des beim Verdampfen bleibenden Rückstandes mit Aether erhalten. Die Eigenschaften dieses Amides wurden von Fr. C. G. Müller (1) eingehender untersucht. Es ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, sehr leicht in Aether, Alkohol und ammoniakalischem Wasser. Läfst man eine weniger concentrirte wässerige Lösung in der Kälte krystallisiren, so erhält man es in kleinen fadenförmigen Gebilden, während es sich aus einer concentrirten Lösung schon bei 30° in wasserhellen Tafeln bis zur Gröfse eines Quadratzolles ausscheidet; sinkt die Temperatur dabei unter 20°, so erscheint wieder die erstgenannte Form. Schmelzp. 91 bis 92°. — Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, dafs die beschriebene Sulfosäure die bis jetzt unbekannte *Orthotoluolsulfosäure* ist, da sie sich namentlich durch ihr Chlorid und Amid bestimmt von der Para- und Metatoluolsulfosäure unterscheidet. Orthotoluolsulfosäure

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 299; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 625.

α-Bromtoluolsulfosäure u. α-Toluolsulfosäure.

H. Hübner und Nat. M. Terry (1) haben durch Auflösen von krystallisirtem Bromtoluol (2) in rauchender Schwefelsäure, Ueberführen der entstandenen Sulfosäure in das in langen rhombischen (?) Nadeln krystallisirende Calciumsalz $(C_7H_6BrS\Theta_3)_2Ca + 4 H_2\Theta$, Abscheiden mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aetheralkohol *α-Bromtoluolsulfosäure* dargestellt. Zur weiteren Reinigung wurde die freie Säure in das bekannte α-Baryumsalz übergeführt und dies in das vom entsprechenden β-Salz durch seine Löslichkeit sehr unterschiedene Kupfersalz verwandelt. Die aus diesem Kupfersalz abgeschiedene Säure verändert sich beim Erhitzen auf 210° nicht mehr, da auf 210° erhitzte Säure dasselbe in langen, farblosen, bei 260 bis 267° schmelzende *Amid* $C_7H_6BrS\Theta_2 . NH_2$ gab wie die nicht erhitzte Säure. Die α-Bromtoluolsulfosäure ist eine sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, dagegen schwer in Aether lösliche, grofsblätterige Krystallmasse. Das *Natriumsalz* krystallisirt mit $^1/_2$ Mol. $H_2\Theta$. — Durch Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser wurde die aus dem Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure in *α-Toluolsulfosäure* $C_7H_7 . S\Theta_3H$ übergeführt. Diese bildet eine in Wasser lösliche grofsblätterige Krystallmasse. Das *Kaliumsalz* $C_7H_7 . S\Theta_3K + H_2\Theta$ krystallisirt in sehr löslichen, an der Luft verwitternden monoklinen Tafeln. Das

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 282; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 680; Chem. Centr. 1871, 501; Bull. soc. chim. [2] **16**, 129. — (2) Das *krystallisirte Bromtoluol* wurde mit sehr gutem Erfolg dadurch vom flüssigen Bromtoluol getrennt, dafs das letztere mit dem Carmichael'schen Saugrohr abgesaugt wurde, während das Bromtoluol in einer Kältemischung stand. Das krystallisirte Bromtoluol zeigte dann vollständig gereinigt den Schmelzpunkt 28 bis 29°, den Siedepunkt 185° und das spec. Gew. = 1·3999 bei 30°. Der sehr beträchtliche flüssige Theil des Bromtoluols krystallisirte auch bei Verdünnung mit Alkohol, in Gegenwart von Bromtoluolkrystallen bei sehr starker Abkühlung nicht mehr, wonach es unwahrscheinlich erscheint, dafs geringe Mengen einer Verunreinigung das flüssige Bromtoluol an der Krystallisation verhindern.

*Calciumsalz* bildet in Wasser und Alkohol ungemein lösliche Nadeln. Das *Baryumsalz* $(C_7H_7 . S\Theta_3)_2Ba + H_2\Theta$ scheidet sich in monoklinen, farblosen, leicht löslichen Tafeln von wetzsteinartigem Aussehen ab. Das *Bleisalz* krystallisirt mit 4 Mol. $H_2\Theta$ in Nadeln, die in Alkohol und besonders in Wasser sehr löslich sind und leicht zu verwittern scheinen. Das *Amid* $C_7H_7S\Theta_2 . NH_2$, aus der freien Säure mit Phosphorsuperchlorid und kohlens. Ammoniak dargestellt, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche monokline Prismen vom Schmelzpunkt 152 bis 153°.

Sulfosäuren des Orthobromtoluols.

E. Wroblevsky (1) machte Mittheilung über die Sulfosäuren des Orthobromtoluols (2). Setzt man unter Abkühlung rauchende Schwefelsäure zu Orthobromtoluol, vollendet zuletzt die Reaction durch Erwärmen im Wasserbade und sättigt das Product mit Baryt, so erhält man drei Baryumsalze ($\alpha$, $\beta$, $\gamma$), die sich durch fractionirte Krystallisation ziemlich leicht trennen lassen. Es entsteht wesentlich $\beta$-Salz, weniger $\alpha$-Salz (etwa 25 Proc.) und sehr wenig $\gamma$-Salz (3 Proc.). Das *$\alpha$-Baryumsalz* $(C_7H_6Br . S\Theta_3)_2Ba + H_2\Theta$ krystallisirt in kleinen Prismen. 1000 Th. $H_2\Theta$ von 19° lösen 5·28 Th. Salz. Das *$\alpha$-Kaliumsalz* krystallisirt in Prismen. Beim Schmelzen desselben mit Aetzkali entweicht viel Wasserstoff und aus der Schmelze läſst sich leicht eine ansehnliche Menge von Salicylsäure gewinnen. Demnach ist diese Säure eine Orthobromtoluolmetasulfosäure (3). Das *$\beta$-Baryumsalz* $(C_7H_6Br . S\Theta_3)_2Ba + 3 H_2\Theta$

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 6; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 84; Bull. soc. chim. [2] **15**, 246. — (2) Bei der *Darstellung des Orthobromtoluols* ist es wichtig, das schwefels. Bromdiazotoluol mit *absolutem* Alkohol zu zersetzen; man erhält dann fast $^2/_3$ der theoretischen Ausbeute. — (3) Beim Schmelzen der Parachlortoluolsulfosäure $C_7H_6Cl_p S\Theta_3K$ mit Aetzkali erhielt Vogt (Jahresber. f. 1869, 564) Salicylsäure. Wroblevsky bemerkt, daſs der von Vogt daraus gezogene Schluſs, daſs dieser Säure die Formel $C_6H_4\begin{cases}Cl\\ CH_2 . S\Theta_3H\end{cases}$ zukomme, irrig sei. Vogt

Sulfosäuren des Orthobromtoluols.

krystallisirt in schönen glänzenden Blättchen. 1000 Th. $H_2O$ von 19° lösen 14·52 Th. Salz. Das *β-Bleisalz* $(C_7H_6Br.SO_3)_2Pb + 3H_2O$ bildet grofse Prismen. Das *β-Calciumsalz* $(C_7H_6Br.SO_3)_2Ca + 5H_2O$ krystallisirt leicht in grofsen prismatischen Blättchen. Das *β-Kaliumsalz* krystallisirt in grofsen glänzenden Blättchen. Auch dieses Salz liefert beim Schmelzen mit Kali eine ansehnliche Menge von Salicylsäure, wonach auch diese Sulfosäure eine Orthobromtoluolmetasulfosäure ist. Diese Versuche sind in vollkommener Harmonie mit den Beobachtungen Hübner's (1), der aus Orthobrombenzoësäure zwei Nitrosäuren erhielt, welche beide die Nitrogruppe an der Metastelle enthielten. In diesen beiden Reihen von Säuren sind also jedesmal die Stellen 1, 2, 3 und 1, 2, 5 eingenommen. Das *γ-Baryumsalz* $(C_7H_6Br.SO_3)_2Ba + 5H_2O$ krystallisirt in Nadeln. 1000 Th. $H_2O$ von 19° lösen 32·48 Th. Beim Schmelzen des *β*-Kaliumsalzes mit Kali wurde eine Oxysäure erhalten, die Eisenchlorid nicht färbte, also Oxy- oder Paraoxybenzoësäure war. Die drei oben beschriebenen Säuren sind verschieden von den von Hübner, Post und Fr. C. G. Müller (2) untersuchten Sulfosäuren des gebromten Toluols. — Eine *Nitro-β-Orthobromtoluolmetasulfosäure* erhält man leicht durch Nitriren der *β*-Säure. Man entfernt die überschüssige Salpetersäure durch Verdünnen mit Wasser und wiederholtes Verdunsten im Wasserbade. Es scheint hierbei nur *eine* Nitrosäure gebildet zu werden. Das *Baryumsalz* $[C_7H_5Br(NO_2)SO_3]_2Ba + 7H_2O$

nahm an, durch das schmelzende Aetzkali werde die Gruppe $CH_2.SO_3H$ gegen $CO_2H$ und Cl gegen $OH$ ausgetauscht. Aber dann dürfte nur Paraoxybenzoësäure entstehen, denn das Chlor steht an der Parastelle im gewöhnlichen Chlortoluol. Vogt's Versuch beweist nur, dafs Seine Säure Parachlortoluolmetasulfosäure ist. Beim Schmelzen mit Kali wird in der Verbindung $C_6H_3.Cl_p.SO_3H.CH_3$ das $SO_3H$ gegen $OH$ ausgetauscht, das $CH_3$ in $CO_2H$ übergeführt und das Cl durch den dabei entwickelten Wasserstoff ersetzt. — (1) Jahresber. f. 1869, 558. — (2) Jahresber. f. 1870, 745 u. 746.

krystallisirt in Nadeln und löst sich leichter in heifsem als in kaltem Wasser. Das *Bleisalz* $[C_7H_5Br(NO_2)SO_3]_2Pb + 3H_2O$ löst sich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt in Prismen. Das *Calciumsalz* $[C_7H_5Br(NO_2)SO_3]_2Ca + 9H_2O$ krystallisirt aus Weingeist in grofsen Prismen. Es ist in Alkohol und namentlich in Wasser sehr leicht löslich.

β-Parabromtoluolsulfosäure.

H. Hübner und Fr. C. G. Müller (1) theilten weitere Beobachtungen über Derivate der von Ihnen (2) beschriebenen *β-Parabromtoluolsulfosäure* (3) mit. Das *Chlorid* $C_7H_6BrSO_2Cl$ wird selbst bei 24 stündigem Erhitzen mit Wasser auf 160° nicht zersetzt. Es wurde versucht, aus diesem Chlorid $SO_2$ abzuspalten. Beim Erhitzen auf 250° entwich unter langsamer Verkohlung neben schwefliger Säure eine geringe Menge eines dem Bromtoluol ähnlich riechenden Oeles; bei 260° erfolgte heftige Zersetzung und auch durch Mischen und Erhitzen mit vielem geglühtem Braunstein oder Sand wurden keine besseren Resultate erhalten. Das Chlorid läfst sich im luftverdünnten Raume unzersetzt destilliren. Durch Erwärmen desselben mit kohlens. Ammoniak entsteht das entsprechende *Amid* $C_7H_6Br.SO_2.NH_2$. Dieses ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in Ammoniak enthaltendem, ziemlich leicht in siedendem, sehr leicht in Alkohol und in Aether. Es verbindet sich nicht mit Säuren und krystallisirt aus heifser wässeriger Lösung in farblosen, zolllangen Nadeln. Schmelzp. 133 bis 134°. Es siedet unter Freiwerden von schwefliger Säure über 290°. — Hübner und Müller (4) haben ferner durch Eintragen von reinem

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 14; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 84 Bull. soc. chim. [2] **15**, 247. — (2) Jahresber. f. 1870, 746. — (3) Diese Verbindung nennen Hübner und Müller vorläufig noch Parabromtoluolsulfosäure, bis über die Stellung des Broms entscheidende Versuche ausgeführt sind. — (4) Zeitschr. Chem. 1871, 299; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 627; Bull. soc. chim. [2] **16**, 321.

β-Parabromtoluolsulfosäure. entwässertem zerriebenem β-parabromtoluolsulfos. Baryum in erwärmte rauchende Salpetersäure, Abgiefsen vom abgeschiedenen salpeters. Baryum und Eindampfen *Nitro-β-Parabromtoluolsulfosäure* dargestellt. Die als schwach gelb gefärbter, krystallinisch erstarrender Syrup hinterbleibende Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt beim Verdampfen der wässerigen Lösung über Schwefelsäure in kleinen, sternförmig gruppirten, rasch zerfliefsenden Nadeln. Sie selbst wie ihre Salze haben einen furchtbar bitteren Geschmack. Die letzteren sind leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisiren aus Wasser mit Ausnahme des Calciumsalzes sehr gut, jedoch bis auf das Natriumsalz nur in mikroskopischen, aber nichtsdestoweniger sehr scharf ausgebildeten Individuen. Das *Kaliumsalz* $C_7H_5(NO_2)BrSO_3K$ scheidet sich aus heifser wässeriger Lösung in kleinen wasserfreien Krystallen aus, welche die Gestalt von Weberschiffchen oder Wetzsteinen haben. Das *Natriumsalz* krystallisirt mit 1 Mol. $H_2O$ aus der wässerigen Lösung in Büscheln von zolllangen Nadeln und ist etwas weniger löslich als die übrigen Salze. Das *Calciumsalz* $(C_7H_5(NO_2)BrSO_3)_2Ca$ krystallisirt schlecht in kleinen Nadeln. Das *Baryumsalz* krystallisirt mit 2 Mol. $H_2O$ aus verdünnteren Lösungen in harten Warzen, aus concentrirten in kurzen, abgeplatteten, sternförmig geordneten Nädelchen. Das *Bleisalz* enthält 2 Mol. $H_2O$ und krystallisirt wie das Kaliumsalz. Wie sich durch Betrachtung der auf einer Glasplatte eingetrockneten Lösung des Baryum-, Blei- und Kaliumsalzes mittelst des Mikroskops ergiebt, entsteht nach obigem Verfahren nur eine Nitrobromtoluolsulfosäure.

Toluoldisulfosäure. In einem Artikel von C. W. Blomstrand (1): „Untersuchungen aus dem Laboratorium zu Lund“ findet sich eine vorläufige Mittheilung über eine *Toluoldisulfo-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 717.

*säure* $C_7H_6(SO_3H)_2$. Das Baryumsalz derselben ist leicht löslich; das Ammoniumsalz bildet wasserklare Prismen. Beim Schmelzen mit Kali scheint die Bildung von Oxysäuren kaum vermieden werden zu können.

Nitromesitylensulfosäure.

H. Rose (1) hat Nitromesitylensulfosäure aus Mesitylensulfosäure dargestellt. In rauchender, gut gekühlter Salpetersäure löst sich Mesitylensulfosäure beim Eintragen in kleinen Mengen ohne Gasentwickelung. Dabei trat eine starke Bräunung der Flüssigkeit ein, die in wenigen Stunden fast gänzlich wieder verschwand, worauf dann die Lösung in viel Wasser gegossen wurde. Aufser wenigen Oeltröpfchen (wohl unreines Nitromesitylen) schied sich eine beträchtliche Menge weifser Flocken aus, die sich als Dinitromesitylen erwiesen. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch häufiges Eindampfen mit Wasser von Salpetersäure befreit und dann zur Krystallisation gebracht. Durch Auspressen, Umkrystallisiren u. s. w. erhält man die Säure leicht rein in spröden wasserhellen zweiseitig zugespizten Prismen von der Zusammensetzung $C_6H(CH_3)_3NO_2 . SO_3H + 1^1/_2 H_2O$. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, verliert ihr Krystallwasser über Schwefelsäure, indem sie dabei undurchsichtig weifs wird, und färbt sich bei längerer Einwirkung des Sonnenlichtes gelblich. Schmelzp. 131°. Ihre Salze krystallisiren im Allgemeinen gut, sind in heifsem Wasser leicht löslich und verbrennen wie die Säure mit plötzlichem lebhaftem Aufsprühen. Das *Kaliumsalz* $C_6H(CH_3)_3NO_2 . SO_3K + H_2O$ krystallisirt in grofsen Nadeln oder auch in breiten blätterigen Formen, ist in Alkohol und in kaltem Wasser leicht löslich und leicht fast rein weifs zu erhalten. Das *Ammoniumsalz* ist in kaltem Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich und krystallisirt stets in kleinen körnigen Warzen. Das *Baryumsalz*

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 74; Chem. Centr. 1871, 147; Bull. soc. chim. [2] **15**, 276.

Nitromesitylensulfosäure. $[C_6H(CH_3)_3NO_2 . SO_3]_2Ba$ krystallisirt aus heifser wässeriger Lösung in sternförmigen Krystallgruppen, deren schwachgelbliche Färbung auch mit Thierkohle nicht ganz zu entfernen ist. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, in Aether fast unlöslich. Das *Kupfersalz* $[C_6H(CH_3)_3NO_2 . SO_3]Cu + 3 H_2O$ bildet breite perlmutterglänzende Schuppen von schwach grünlicher Färbung, welche in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Das *Bleisalz* $[C_6H(CH_3)_3NO_2 . SO_3]_2Pb + H_2O$ wird aus heifser wässeriger Lösung in glänzend weifsen Krystallbüscheln erhalten; es ist auch in kaltem Wasser leicht löslich. — Durch Behandeln der ammoniakalischen Lösung der Nitromesitylensulfosäure mit Schwefelwasserstoff, Entfernen des Schwefelammoniums durch Eindampfen zur Trockne u. s. w. erhielt Rose die *Amidomesitylensulfosäure*. Beim Erkalten der heifsen wässerigen Lösung scheidet sie sich zunächst in schwach röthlich gefärbten Krystallnadeln aus, die durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren fast weifs und seideglänzend wurden. Beim Aufbewahren am Licht färben sie sich jedoch wieder röthlich. Rein weifs erhält man die Säure, wenn man sie bei Vermeidung von Wärme aus der concentrirten wässerigen Lösung ihrer leicht löslichen Salze durch eine Säure ausscheidet. Die Amidomesitylensulfosäure $C_6H(CH_3)_3NH_2 . SO_3H + H_2O$ krystallisirt bei langsamem Erkalten ihrer wässerigen Lösung in regelmäfsig ausgebildeten Prismen mit Endflächen, aus concentrirter heifser Lösung in feinen Nadeln von gleichem Krystallwassergehalt, welche sich unter dem Mikroskop ebenfalls als Prismen mit Endflächen erweisen. Ihr Krystallwasser verliert sie über Schwefelsäure. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heifsem bei Weitem löslicher, in Alkohol leicht löslich. Sie verbindet sich nicht mit Salzsäure oder Schwefelsäure, zersetzt kohlens. Salze, röthet Lakmus lebhaft und zersetzt sich erst über 200°. Ihre Salze krystallisiren gut, sind in Wasser meistens leicht löslich und erleiden beim Erhitzen ihrer Lösungen geringe

Zersetzung, indem sie sich gelblich färben. Das *Baryumsalz* $[C_6H(CH_3)_3NH_2 . SO_3]Ba$ krystallisirt aus heifsem Wasser in gelblich gefärbten Warzen. Es ist auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Das *Magnesiumsalz* krystallisirt mit 3 Mol. $H_2O$ aus heifser wässeriger Lösung in harten durchsichtigen gelblichen Krystallen. Das *Zinksalz* bildet schöne Krystalle, die 5 Mol. $H_2O$ enthalten und auch in kaltem Wasser leicht löslich sind. Das *Bleisalz* krystallisirt mit 1 Mol. $H_2O$ und löst sich leicht in kaltem Wasser. Das *Calcium-*, *Natrium-* und *Ammoniumsalz* ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, weit weniger das *Silbersalz*.

A. Engelhardt und P. Latschinoff (1) erhielten durch allmäligen Zusatz von Brom (16 g) zu einer kalten Lösung des Kaliumsalzes von α-Thymolsulfosäure (2) (26 g), Erwärmen der trüben Lösung auf dem Wasserbad, wobei sich wenig gelbes Oel (Bromthymol?) ausschied, und Neutralisiren mit Pottasche das *Kaliumsalz einer gebromten α-Thymolsulfosäure* $C_{10}H_{12}Br(SO_3K)O + 1^1/_2 H_2O$. Dieses ist in heifsem Wasser leicht löslich, weniger in kaltem; es krystallisirt in langen Nadeln. Das *Baryumsalz* $C_{10}H_{12}Br(SO_3Ba)O$ wird durch Fällen aus concentrirten Lösungen erhalten, oder auch durch Bromiren (16 g Br) des Baryumsalzes von α-Thymolsulfosäure (30 g) in wässeriger Lösung. Der Niederschlag wird in diesem Fall zur Entfernung von etwas Bromthymol mit Aether behandelt und aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Es ist darin ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in dünnen seideglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Gebromte α-Thymolsulfosäure.

A. Engelhardt und P. Latschinoff (3) haben eine *Diphenylmonosulfosäure* $C_{12}H_9 . SO_3H$ dargestellt. Beim Diphenylmonosulfosäure.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 261; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 547; Bull. soc. chim. [2] 16, 823. — (2) Jahresber. f. 1869, 468. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 259; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 548; Bull. soc. chim. [2] 16, 823.

Diphenylmonosulfosäure.

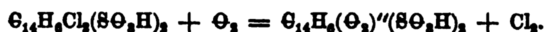
Auflösen von Diphenyl in überschüssiger Schwefelsäure entsteht die von Fittig (1) beschriebene Diphenyldisulfosäure; erwärmt man aber 50 g Diphenyl mit 70 g Schwefelsäure so lange, bis Wasser und Diphenyl zu entweichen beginnen, und sättigt die mit Wasser verdünnte und filtrirte Lösung mit kohlens. Kalium, so krystallisirt beim Erkalten das schwer lösliche Kaliumsalz der Diphenylmonosulfosäure. Bei weiterem Eindampfen scheidet sich auch das Kaliumsalz der Diphenyldisulfosäure aus. In dem entstehenden Gemenge beider Sulfosäuren ist die Monosulfosäure vorherrschend. Die heifs gesättigte Lösung des *Kaliumsalzes* gesteht beim Erkalten zu einem aus zu Kugeln vereinigten, äufserst feinen Haaren gebildeten Brei, der sich beim Stehen in ein zu Boden sinkendes, aus amorphen Kügelchen bestehendes Pulver verwandelt. Mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet entspricht es der Formel $C_{12}H_9SO_3K + H_2O$. Das *Baryum-* und das *Calciumsalz* wird durch Fällung aus dem Kaliumsalz erhalten; ersteres krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen Blättchen, letzteres in langen dünnen glänzenden Blättchen. Beide sind wasserfrei. Diese Salze spalten sich beim Erhitzen in Diphenyl und ein Salz der Disulfosäure.

Dichlor- und Dibromanthracendisulfosäure.

W. H. Perkin (2) beschreibt einige *Salze der Dichloranthracendisulfosäure* und der *Dibromanthracendisulfosäure* (3). *Dichloranthracendisulfos. Natrium* bildet kleine orangerothe Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen. Bei 150° getrocknet entspricht es der Formel $C_{14}H_6Cl_2(SO_3Na)_2$. Das *Baryumsalz* $C_{14}H_6Cl_2(SO_3)_2Ba$ ist ein glänzender canariengelber in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Wird Chlorbaryum zu einer heifsen, mit Salzsäure stark angesäuerten Lösung des Natriumsalzes zugefügt, so bleibt die

(1) Jahresber. f. 1864, 521. — (2) Chem. Soc. J. [2] 9, 18; Ann. Chem. Pharm. 158, 319; J. pr. Chem. [2] 3, 320; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 119; Bull. soc. chim. [2] 16, 154. — (3) Jahresber. f. f. 1870, 570.

Flüssigkeit anfänglich klar, aber nach kurzer Zeit scheidet sich dasselbe Baryumsalz aus. Das *Strontiumsalz* $C_{14}H_6Cl_2(SO_3)_2Sr$ bildet gelbe in Wasser schwer lösliche Krusten. Das *Calciumsalz* ist gelb und in Wasser leicht löslich. *Dibromanthracendisulfos. Natrium* $C_{14}H_6Br_2(SO_3Na)_2$ krystallisirt in gelben mikroskopischen Nadeln und ist in Wasser leicht löslich. Das *Baryumsalz* ist ein blafsgelber Niederschlag, der sich auch beim Kochen in verdünnter Salzsäure nicht löst. — Durch Oxydationsmittel gehen Dichlor- und Dibromanthracendisulfosäure in *Anthrachinondisulfosäure* über :



$$C_{14}H_6Cl_2(SO_3H)_2 + O_2 = C_{14}H_6(O_2)''(SO_3H)_2 + Cl_2.$$

Paraphenolsulfosäure.

Tuchschmid (1) hat das Kaliumsalz der Paraphenolsulfosäure in alkoholischer Lösung nitrirt und dabei *Nitrophenolsulfosäure* erhalten; bei der Oxydation des Quecksilbersalzes mit Arsensäure entsteht ein stark färbender krystallinischer gelber Körper.

Läfst man nach E. Kopp (2) gleiche Theile concentrirter Schwefelsäure und Phenol bei 80 bis 100° aufeinander wirken, so ist nach 36 stündigem Erhitzen fast nur Paraphenolsulfosäure (3) gebildet, die in farblosen glänzenden leicht zerfliefslichen Nadeln auskrystallisirt. Gemeinschaftlich mit Follenius hat Kopp eine Reihe von Salzen dieser Säure und namentlich auch die Einwirkung oxydirender Agentien darauf untersucht. Königswasser erzeugt mit dem *Calciumsalz* einen krystallinischen gelben Körper, der ein äufserst starkes Färbevermögen auf Wolle besitzt; die Mutterlauge giebt mit Salzsäure einen krystallinischen weifsen Niederschlag. Das *Zinksalz* liefert bei der Oxydation ein braungefärbtes Oel, das mit Alkalien leicht krystallisirbare, verschieden gefärbte detonirende Salze bildet.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 977 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 977 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1867, 637.

Paraphenolsulfosäure.

Freie Paraphenolsulfosäure giebt bei Behandlung mit Kaliumchlorat einen in kleinen Nadeln krystallisirenden gelben Körper von schwachem Färbevermögen; mit Kaliumchlorat und Salpetersäure ein braunes Oel, wie bei der Oxydation des Zinksalzes, daneben einen intensiv gelb färbenden Körper, der in kugelig gruppirten kleinen Nadeln krystallisirt. Bei der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Paraphenolsulfosäure entsteht eine braun gefärbte, schwer krystallisirbare Masse. Das *paraphenolsulfos. Anilin* krystallisirt in kleinen farblosen Blättchen, die sich ziemlich in kaltem Wasser, leicht in heifsem lösen. Es schmilzt bei 170° zu einer leicht röthlich gefärbten, beinahe farblosen Flüssigkeit und beginnt bei 180 bis 190° sich glatt in Phenol und *Sulfanilsäure* zu zersetzen. Bei raschem starkem Erhitzen sublimirt ein wenig schwefligs. Anilin. Durch einmaliges Umkrystallisiren ist die Sulfanilsäure schon farblos und rein. Das *metaphenolsulfos. Anilin,* das wie das Parasalz krystallisirt, giebt beim Erhitzen dieselben Producte und zwar ist die (neben sehr reinem Phenol) dabei auftretende Sulfanilsäure identisch mit der aus dem Parasalz entstehenden. — Gleichzeitig ist L. Pratesi (1) bezüglich des Verhaltens von phenolsulfos. Anilin beim Erhitzen zu demselben Resultat gelangt, während Girard und de Laire (2) angeben, dafs hierbei nur Phenol, Phenylsulfhydrat (?), Anilinsulfat und Anilinsulfit auftrete.

β-Kresolsulfos. Baryum gegen Brom.

Nach Beobachtungen von A. Engelhardt und P. Latschinoff (3) entsteht bei Einwirkung von (2 Mol.) Brom auf eine wässerige Lösung von β-kresolsulfos. Baryum neben wenig schwefels. Baryum eine Säure, deren Baryumsalz wenig löslich ist.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 970. — (2) Monit. scientif. [3] **1**, 767. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 262; Chem. Centr. 1871, 547; Bull. soc. chim. [2] **16**, 323.

Beim Erhitzen von Anthrachinon mit 2 bis 3 Theilen Schwefelsäure auf 250 bis 260°, bis auf Wasserzusatz kein Anthrachinon mehr ausgeschieden wird, entsteht nach C. Gräbe und C. Liebermann (1) *Anthrachinonmonosulfosäure* in überwiegender Menge und bildet sich dabei selbst bei länger fortgesetztem Erwärmen nur wenig *Anthrachinondisulfosäure* (2). Zur Darstellung der letzteren wendet man 4 bis 5 Th. Schwefelsäure an und erwärmt, wenn auf Wasserzusatz kein Anthrachinon mehr ausfällt, noch einige Zeit auf 270 bis 280°. Zweckmäfsig giefst man vor dem völligen Erkalten, wobei die Masse erstarren würde, in Wasser und trennt von der Schwefelsäure bei der Darstellung kleiner Mengen mittelst der Barytsalze, bei gröfseren Mengen durch die Kalksalze. Ob bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Anthrachinon isomere Mono- oder Disulfosäuren sich bilden, konnte noch nicht festgestellt werden, da die Trennung der Säuren sehr schwierig ist.

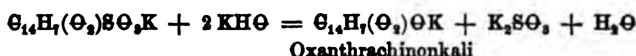
Anthrachinonmono- und -disulfosäure.

*Anthrachinonmonosulfosäure* $C_{14}H_7(O_2)SO_3H$ wird durch Ausfällen des Baryum- oder Bleisalzes mit Schwefelsäure erhalten und scheidet sich durch Eindampfen der Lösung in gelben Blättchen aus. Sie ist in heifsem Wasser zerfliefslich, löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, ist in Alkohol leicht löslich, aber nicht in Aether; Mineralsäuren vermindern die Löslichkeit in Wasser. Das *Baryumsalz* $[C_{14}H_7(O_2)SO_3]_2Ba + H_2O$ bildet mikroskopische gelbe Tafeln, die in kaltem Wasser sehr wenig, etwas mehr in kochendem löslich sind; Salzsäure verringert die Löslichkeit. Das *Calciumsalz* $[C_{14}H_7(O_2)SO_3]_2Ca$ bildet undeutlich ausgebildete gelbe Krystalle. Es ist in Wasser viel löslicher wie das Baryumsalz; in heifsem nicht sehr viel reichlicher wie in kaltem. Das *Natriumsalz* $C_{14}H_7(O_2)SO_3Na$ scheidet sich in schlecht ausgebildeten gelben Krystallen aus, die in heifsem Wasser sehr reichlich, in kaltem ziem-

(1) Ann. Chem. Pharm. **160**, 180. — (2) Jahresber. f. 1870, 571.

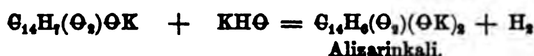
Anthrachinonmono- und -disulfosäure.

lich schwer löslich sind. Der Bildung des Alizarins beim Schmelzen eines Alkalisalzes der Monosulfosäure mit Kali geht die von Oxanthrachinon (1) voraus :



$$C_{14}H_7(\Theta_2)S\Theta_3K + 2\,KH\Theta = C_{14}H_7(\Theta_2)\Theta K + K_2S\Theta_3 + H_2\Theta$$

Oxanthrachinonkali



$$C_{14}H_7(\Theta_2)\Theta K + KH\Theta = C_{14}H_6(\Theta_2)(\Theta K)_2 + H_2$$

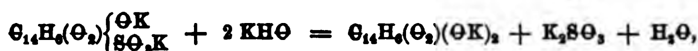
Alizarinkali.

Die *Anthrachinondisulfosäure* $C_{14}H_6(\Theta_2)(S\Theta_3H)_2$ bildet gelbe Krystalle, die in Wasser löslicher sind wie die Monosulfosäure. Auch die Salze derselben sind löslicher als die der Monosulfosäure; sie sind hellgelb. Die freie Säure löst sich wenig in Schwefelsäure. Das *Barymsalz* $C_{14}H_6(\Theta_2)(S\Theta_3)_2Ba$ und das *Bleisalz* $C_{14}H_6(\Theta_2)(S\Theta_3)_2Pb$ krystallisiren beide schlecht; sie sind in kaltem Wasser wenig, reichlicher in heifsem löslich. Beim allmäligen Erhitzen von anthrachinondisulfos. Kali mit Aetzkali und etwas Wasser wird die Schmelze nach und nach dunkelblau, indem dabei zunächst das Kaliumsalz einer *Oxyanthrachinonsulfosäure* entsteht :



$$C_{14}H_6(\Theta_2)(S\Theta_3K)_2 + 2\,KH\Theta = C_{14}H_6(\Theta_2)\begin{cases}\Theta K\\ S\Theta_3K\end{cases} + K_2S\Theta_3 + H_2\Theta,$$

das bei weiterem Erhitzen in Alizarinkali übergeht :



$$C_{14}H_6(\Theta_2)\begin{cases}\Theta K\\ S\Theta_3K\end{cases} + 2\,KH\Theta = C_{14}H_6(\Theta_2)(\Theta K)_2 + K_2S\Theta_3 + H_2\Theta,$$

wobei die Schmelze eine tief violette Farbe annimmt. Ob in derselben noch wesentliche Mengen dieses Zwischenproductes vorhanden sind, erkennt man durch Uebersättigen einer Probe mit Salzsäure oder Schwefelsäure, Ausziehen des Alizarins mit Aether und Uebersättigen der wässerigen Flüssigkeit mit Alkali; war noch Sulfosäure vorhanden, so wird sie blau. Bei der Einwirkung von Aetzkali auf die Anthrachinonsulfosäuren entsteht immer

(1) Dieser Bericht S. 545.

etwas Anthrachinon, was das Vorkommen von Benzoësäure (1) im künstlichen Alizarin erklärt. In reichlicher Menge entsteht Anthrachinon, wenn deren Sulfosäuren mit Kalkhydrat erhitzt werden. Bezüglich der Bildung der Anthrachinondisulfosäure aus Dibrom- und Dichloranthracen (2) und Schwefelsäure bestätigen Gräbe und Liebermann die Angaben von Perkin (3). — Zur Darstellung der oben erwähnten *Oxyanthrachinonsulfosäure* $C_{14}H_6(O_2)(OH)(SO_3H)$ erhitzt man Anthrachinondisulfosäure mit Kali bis die Masse anfängt violett zu werden, löst in Wasser, übersättigt mit Salzsäure, versetzt das Filtrat mit Chlorbaryum und krystallisirt das sich aus der nöthigenfalls eingedampften Lösung ausscheidende Barytsalz wiederholt aus Wasser um. Dieses wird nur dann rein erhalten, wenn keine erheblichen Mengen von Anthrachinonsulfosäure mehr vorhanden war. Die freie Säure bildet gelbe Krystalle, die sehr leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Schwefelsäure löslich sind. Löst man sie in Kali, so entsteht das in Wasser mit blauer Farbe lösliche Salz $C_{14}H_6(O_2)(OK)(SO_3K)$, dessen Lösung auf Zusatz von Salzsäure gelbroth wird, indem sich das Salz $C_{14}H_6(O_2)(OH)(SO_3K)$ bildet; durch sehr viel Salzsäure wird die Flüssigkeit gelb. Die freie Säure oder deren mit Salzsäure versetztes Kaliumsalz giebt mit Chlorbaryum das Salz $[C_{14}H_6(O_2)(OH)(SO_3)]_2Ba$, das sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, weniger in kaltem und noch weniger in verdünnter Salzsäure löst. Aus der gelbrothen Lösung desselben wird durch Barytwasser die unlösliche blaue Verbindung $C_{14}H_6(O_2)\left.\begin{matrix}O\\SO_3\end{matrix}\right\}Ba$ gefällt, die durch Salzsäure wieder in das vorige Salz übergeht.

Anthrachinonmono- und -disulfosäure.

(1) Jahresber. f. 1870, 630. — (2) Das Dichloranthracen krystallisirt nicht in Blättchen, sondern wird durch Krystallisation oder Sublimation in langen, glänzenden, bei 209° schmelzenden Nadeln erhalten. — (3) Jahresber. f. 1870, 570.

Benzoschwefelsäure.

H. Kämmerer (1) theilt mit, dafs Er schon vor Veröffentlichung der im vorigen Jahresber. S. 688 besprochenen Abhandlung von Ador und Oppenheim durch eine vergleichende Bestimmung der Löslichkeit der sauren Baryumsalze der *Schwefelbenzoësäure* und *Benzoschwefelsäure* zur Ueberzeugung von der Identität beider Säuren gelangt sei. Aus der Lösung des sauren Baryumsalzes wird das Baryum durch verdünnte Schwefelsäure nicht sofort und nicht vollständig ausgefällt, wodurch sich die von Carius und Kämmerer (2) gemachte irrige Angabe erklärt, dafs sich die wässerige Lösung der Benzoschwefelsäure beim Eindampfen unter Bildung von Schwefelsäure zersetzt.

Sulfobenzoësäuren und Sulfooxybenzoësäure.

J. Remsen (3) hat gefunden, dafs die nach den Angaben von Barth (4) (durch Schmelzen von rohem sulfobenzoës. Kalium mit Kali) dargestellte *Oxybenzoësäure* stets *Paraoxybenzoësäure* enthält. Durch fractionirte Krystallisation lassen sich die beiden Säuren nicht von einander trennen. Eine unvollständige Trennung läfst sich durch Darstellung des basischen Baryumsalzes der Paraoxybenzoësäure bewirken. Ein Versuch, die verschiedenen Eigenschaften der Cadmiumsalze zur Trennung derselben zu benutzen, hatte keinen günstigen Erfolg. Die rohe Sulfobenzoësäure ist ein Gemenge von Meta- und Parasulfobenzoësäure. Unter gewöhnlichen Umständen ist die relative Menge der Metasäure vorwiegend, aber es giebt auch Bedingungen, die jedoch nicht genau ermittelt werden konnten, die für die Bildung der Parasäure ebenso günstig sind, wie für die Bildung der Metasäure. Ist die Parasäure in vorwiegender Menge vorhanden, so gelingt die Trennung mittelst der sauren Baryumsalze leicht. Dieser Weg führt jedoch nicht zum Ziel, wenn die Metasäure vor-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 219; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 263. — (2) Jahresber. f. 1864, 347. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 81, 199 u. 294; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 244, 403 u. 628; Bull. soc. chim. [2] **15**, 256 u. **16**, 187 u. 327. — (4) Jahresber. f. 1868, 551.

herrscht. Das *saure parasulfobenzoës. Baryum* $(C_7H_5SO_5)_2Ba + 3H_2O$ ist in heifsem Wasser schwer löslich (beträchtlich schwerer als das damit gleich zusammengesetzte saure metasulfobenzoës. Baryum), in kaltem beinahe unlöslich. In reinem Zustande krystallisirt es aus der heifsen Lösung in platten Nadeln, die das ganze Gefäfs von oben bis unten ausfüllen. Das *neutrale Kaliumsalz* ist in kaltem und heifsem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in Nadeln. Beim Schmelzen mit Kali gab es als einziges Product der Reaction vollkommen reine Paraoxybenzoësäure, während das aus dem sauren metasulfobenzoës. Baryum dargestellte Kaliumsalz beim Schmelzen mit Kali *nur* Oxybenzoësäure lieferte. Remsen hat die früheren Versuche von Barth (1) bezüglich der Bildung der *Protocatechusäure* aus Oxybenzoësäure mit vollkommen reiner Oxybenzoësäure wiederholt und stimmen die gewonnenen Resultate im Wesentlichen mit den Angaben Barth's (2) überein, nur fand Remsen, dafs bei Einwirkung von Kali auf Sulfooxybenzoësäure neben Protocatechusäure gleichzeitig eine andere Säure entsteht und zwar in etwas gröfserer Menge als die Protocatechusäure. Diese neue Säure ist etwas schwerer löslich in Wasser als die Protocatechusäure und sie läfst sich sehr leicht durch Krystallisation davon trennen. Sie bildet grofse, compacte, scheinbar quadratische Krystalle, zuweilen auch quadratische Tafeln. Diese Krystalle enthalten Krystallwasser, das erst bei etwa 140° entweicht. Die Säure schmilzt bei 189° und giebt keine Reaction mit Eisenchlorid.

Sulfobenzoësäuren und Sulfooxybenzoësäure.

J. Roeters van Lennep (3) machte Mittheilung über Bromsulfobenzoësäure und davon abgeleitete Säuren. Die aus dem Bleisalz (s. u.) mittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedene *Orthomonobromsulfobenzoësäure* krystallisirt

Bromsulfobenzoësäure und daraus entstehende Säuren.

(1) Jahresber. f. 1868, 551. — (2) Dieser Bericht S. 619. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 67; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] 15, 255; Chem. Centr. 1871, 752.

Bromsulfobenzoësäure und daraus entstehende Säuren.

in kleinen zarten Nadeln, die an der Luft zerfliefsen. Da die Salze dieser Säure, besonders die neutralen, sehr schlecht krystallisiren und sehr dichte, die Feuchtigkeit zurückhaltende Krystallmassen bilden, so lassen sie sich schlecht reinigen und ist es schwierig, ihr Krystallwasser zu bestimmen. Das *saure Natriumsalz* $C_6H_3Br . CO_2H . SO_3Na$ erhält man aus der Lösung des neutralen Natriumsalzes in Salzsäure. Dieses Salz kann in schönen, gut ausgebildeten Nadeln erhalten werden, wenn man es aus Alkohol umkrystallisirt. Es enthält kein Krystallwasser. Das *neutrale Baryumsalz* $C_6H_3Br . CO_2 . SO_3 . Ba + 2^1/_2 H_2O$ krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln und ist leicht in Wasser und stärkerem, kochendem Alkohol löslich. Das *saure Baryumsalz* $(C_6H_3Br . CO_2H . SO_3)_2Ba + H_2O$ entsteht, wenn man das neutrale aus Salzsäure auskrystallisiren läfst und die Krystalle aus Weingeist oder Wasser umkrystallisirt. Es krystallisirt (besser als das neutrale Salz) in sehr kleinen Nadeln. Das *Calciumsalz* $C_6H_3Br . CO_2 . SO_3 . Ca + 1^1/_2 H_2O$ (1) löst sich leicht in Wasser, schwierig in kaltem und heifsem Alkohol und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel leicht rein aus. Es bildet mikroskopische Nadeln. Wird es aus Salzsäure umkrystallisirt, so erhält man zarte seideglänzende Nadeln. Das *Magnesiumsalz* krystallisirt in kleinen Nadeln, löst sich leicht in Wasser, schwer in kaltem und heifsem Alkohol. Das *Kupfersalz* $C_6H_3Br . CO_2 . SO_3 . Cu$ bildet schwer lösliche grüne Nadelwarzen. Das *Bleisalz* $C_6H_3Br . CO_2 . SO_3 . Pb$ (+ $2 H_2O$ ?) wird durch Kochen der rohen Sulfosäure mit kohlens. Blei dargestellt. Es krystallisirt in zu Warzen vereinigten Nadeln, die in

(1) Zur Darstellung desselben wurde Brombenzoësäure vom Schmelzpunkt 152° in einen Kolben gebracht und dann in denselben Schwefelsäureanhydrid eingeleitet. Nachdem die Brombenzoësäure sich gelöst hatte, wurde diese Lösung längere Zeit ziemlich stark erwärmt, bis kein Schwefelsäureanhydrid mehr entwich, darauf in Wasser eingegossen, filtrirt und mit Kalkhydrat oder Kreide gesättigt.

**Bromsulfobenzoësäure und daraus entstehende Säuren.**

Wasser und Alkohol schwierig löslich sind und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden. Das *Silbersalz* $C_6H_3Br . CO_2Ag . SO_3Ag$ krystallisirt in weifsen, schwer löslichen Nadeln. — Roeters van Lennep erhitzte bromsulfobenzoës. Natrium mit Phosphorsuperbromid in der Erwartung, dafs nach der Gleichung :



$$C_6H_3Br\begin{cases}SO_3Na\\CO_2Na\end{cases} + 2\,PBr_5 = C_6H_3Br\begin{cases}SO_2Br\\COBr\end{cases} + 2\,NaBr + 2\,POBr_3$$

Umsetzung eintreten werde. Das auf diese Weise erhaltene Oel wurde durch Wasser von Bromnatrium befreit und mit Wasser gekocht, wodurch die Gruppe COBr in $CO_2H$ übergeführt werden sollte. Man erhielt ein Harz, das beim Erhitzen nicht oder nur unvollständig nach der Gleichung :



$$C_6H_3Br . CO_2H . SO_2Br = C_6H_3Br_2 . CO_2H + SO_2$$

zerlegbar war. Dieses erhitzte Harz wurde dann in Natronlauge gelöst, von einem unlöslichen Theil abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wodurch sich eine sehr kleine Menge einer Säure ausschied. Sie war weder aus Wasser, noch aus Alkohol in deutlichen Krystallen zu erhalten. Auch das Natriumsalz der Säure krystallisirte weder aus Wasser noch aus Alkohol gut. Nach zweimaliger Sublimation schmolz die Säure bei 182 bis 184°. Sie krystallisirte in ganz feinen glänzenden Nädelchen. — Wird sulfobrombenzoës. Natrium durch Erwärmen mit 2 Mol. Phosphorsuperchlorid in Monobromsulfobenzoësäurechlorid übergeführt und das mit Wasser gewaschene Chlorid mehrere Stunden lang mit Zinn und Salzsäure gekocht, so erhält man Thihydrobrombenzoësäure. Die Thihydrobrombenzoësäure wurde durch sorgfältiges Auswaschen von Zinnchlorür befreit und wiederholt durch Lösen in Ammoniak, Wiederausfällen mit Salzsäure und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die *Metathihydro-*

Bromsulfobenzoësäure und daraus entstehende Säuren.

*monobrombenzoësäure* $C_6H_3Br.SH.CO_2H$ ist in Wasser kaum löslich, dagegen sehr leicht in Alkohol, woraus sie durch Wasser abgeschieden werden kann. Schmelzp. 242 bis 243° (uncorr.) Das *Baryum-, Calcium-, Zink-* und *Bleisalz* sind weifse, unlösliche, oder sehr schwer lösliche Niederschläge, die der Formel $(C_6H_3Br.SH.CO_2)_2M''$ entsprechen und durch Versetzen der Lösung des Ammoniaksalzes mit den betreffenden Metallsalzlösungen erhalten werden. — Wird die Thihydrobrombenzoësäure wochenlang mit Natriumamalgam und Wasser behandelt, so wird das Brom durch Wasserstoff ersetzt. Um die *Metathihydrobenzoësäure* rein zu erhalten, wurde die vom Quecksilber abgegossene Lösung der Säure in Natronlauge mit vielem Wasser verdünnt, filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure die neue Säure in weifsen Flocken abgeschieden. Die Einwirkung von Wasserstoff auf die Thihydrobenzoësäure rief theilweise weitere Zersetzung hervor, erkennbar an einem deutlichen Geruch nach Buttersäure. Die Thihydrobenzoësäure läfst sich von den verunreinigenden Säuren befreien, indem man sie öfters aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, umkrystallisirt, oder aus der alkoholischen Lösung durch Vermischen derselben mit Wasser ausfällt. In kochendem Wasser ist sie sehr schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten in Flocken ab. Unter dem Mikroskop zeigt sie krystallinische Beschaffenheit. Sie schmilzt bei 206° (uncorr.) und scheint sich bei dieser Temperatur zu zersetzen. Das *Zinksalz* und das *Bleisalz* erhält man als Niederschläge durch Versetzen der Lösung des Ammoniaksalzes mit schwefels. Zink und essigs. Blei. Ersteres ist in kochendem Wasser löslich, aber nicht krystallisirbar, letzteres besitzt die Zusammensetzung $(C_6H_4SH.CO_2)_2Pb$ oder $(C_6H_4)_2S_2(CO_2)_2Pb$. Der *Aether* dieser Säure krystallisirt nicht (1).

(1) Es möge an dieser Stelle noch angeführt werden, dafs E. Ador

Disulfobenzoësäure.

L. Barth und K. Senhofer (1) haben *Disulfobenzoësäure* dargestellt. Etwa 10 g Benzoësäure werden mit 20 g Vitriolöl erwärmt, nach dem Erkalten mit 15 g Phosphorsäureanhydrid und 15 bis 20 g eines Gemenges von Schwefelsäureanhydrid mit Vitriolöl in starken Glasröhren durch 3 bis 4 Stunden auf 250° erhitzt. Die wässerige Lösung des braunen dickflüssigen Röhreninhaltes wird mit Baryumcarbonat neutralisirt und die filtrirte eingeengte Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt, worauf sich das *saure Baryumsalz* $C_6H_3(COOH)(SO_3)_2Ba + 2H_2O$ in mikroskopischen, büschelförmig vereinigten Nädelchen ausscheidet, die bei 160° getrocknet wasserfrei sind. Die darüber stehende Lösung schied beim Eindampfen noch mehrmals dasselbe Salz aus; schliefslich bleibt in der Mutterlauge Chlorbaryum. Zur Darstellung der freien Säure wurde aus dem sauren Baryumsalz zuerst durch Kochen mit Baryumcarbonat das *neutrale Baryumsalz* $(C_7H_3S_2O_8)_2Ba_3 + 7H_2O$ dargestellt. Dieses krystallisirt in kleinen gut ausgebildeten Prismen, die ihr Krystallwasser bei 160° verlieren. Daraus kann die Säure durch Fällen mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung und Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff erhalten werden. Da aber das Bleisalz in Wasser nicht unlöslich ist, erscheint es vortheilhafter, das Baryumsalz durch Schwefelsäure möglichst genau zu sersetzen, die Lösung zu verdampfen, den Verdampfungsrückstand, im Falle er sich noch aschenhaltig erweist, in absolutem Alkohol zu lösen, den Alkohol abzudestilliren und die wässerige Lösung des Destillationsrück-

den *Aethyläther* der von ihm beschriebenen *Thihydrobenzoësäure* (vgl. S. 609) als einen Syrup erhielt, der bei wochenlangem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure nicht krystallisirte, sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol löste und keine Quecksilberverbindung wie die Mercaptide gab. — (1) Ann. Chem. Pharm. **159**, 217; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 157; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 631; Zeitschr. Chem. 1871, 426; Chem. Centr. 1871, 580; Bull. soc. chim. [2] **16**, 334; Chem. Soc. J. [2] **9**, 828.

Disulfobenzoësäure.

standes im Vacuum über Schwefelsäure zu verdunsten. Man erhält so eine äufserst hygroskopische weifse Krystallmasse, die unter dem Mikroskope nadelförmige Prismen zeigt. In zolllangen glatten Nadeln scheidet sich die Säure manchmal aus, wenn man den Inhalt der Röhren, in denen sie ursprünglich dargestellt wurde, mit wenig Wasser vermischt und in offenen Gefäfsen längere Zeit stehen läfst. Der Wassergehalt der Disulfobenzoësäure läfst sich nicht bestimmen. Bei 130° getrocknet, wobei sie schon anfängt bräunlich zu werden, entspricht sie der Formel $C_6H_3(COOH)(SO_2OH)_2 + H_2O$. Beim Erhitzen auf 140° wird sie ganz braun, indem dabei das Krystallwasser zu entweichen scheint. Das *Kupfersalz* $(C_7H_3S_2O_8)_2Cu_3 + 8^1/_2 H_2O$ ist eine hellgrüne krystallinische, aus mikroskopischen feinen Nädelchen bestehende Masse. Es verliert sein Krystallwasser bei 130°. Das *Silbersalz* $C_7H_3S_2O_8 . Ag_3 + 2 H_2O$ ist ein weifser krystallinischer Niederschlag, der sich am Licht nicht schnell schwärzt. Bei 130° getrocknet ist es wasserfrei. Das *Cadmiumsalz* ist eine sehr leicht lösliche weifse krystallinische Masse. Das *Natriumsalz* bildet grofse, dicke, wohlausgebildete, in Wasser sehr lösliche Prismen. Das *Kaliumsalz* $C_7H_3S_2O_8K_3 + 1^1/_2 H_2O$ bildet feine weiche Nadeln, die ihr Krystallwasser bei 130° verlieren. — Bezüglich der beim Schmelzen der Disulfobenzoësäure mit Kali entstehenden Dioxybenzoësäure vgl. S. 615.

Sulfosalicylsäuren.

J. Remsen (1) machte Mittheilung über isomere Sulfosalicylsäuren. In erwärmter concentrirter Schwefelsäure löst sich Salicylsäure in sehr kurzer Zeit auf, wobei sich die Schwefelsäure ziemlich stark färbt. Wird die Masse mit Calciumcarbonat neutralisirt, die vom Gyps abfiltrirte Lösung mit Kaliumcarbonat gefällt und die mit Thierkohle

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 296; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 628; Bull. soc. chim. [2] 16, 333.

behandelte Lösung eingedampft, so krystallisirt zuerst ein *Kaliumsalz* $C_7H_4SO_6 . K_2 + 2 H_2O$ in langen dünnen Säulen aus, das bei 190° sein Krystallwasser verliert und sich beim Erhitzen über 200° zu zersetzen beginnt. Dieses Salz ist wahrscheinlich identisch mit dem von Mendius (1) beschriebenen. Aus den letzten Mutterlaugen krystallisirt neben diesem Salz noch ein zweites von ganz anderem Aussehen. Es bildet grofse, compacte, gut ausgebildete, angenscheinlich quadratische Krystalle; manchmal krystallisirt es in grofsen quadratischen Tafeln. Die Analyse führte zu der Formel $C_7H_4SO_6 . K_2 + 1^1/_2 H_2O$. Es verliert sein Wasser bei 180° und fängt bei 190° an sich zu zersetzen. In Wasser ist es aufserordentlich leicht löslich. Schmelzendes Aetzkali wirkt auf beide Salze verhältnifsmäfsig schwierig ein. Sulfosalicylsäuren.

---

W. Lossen (2) hat zwei weitere Chlorhydrate des Hydroxylamins beschrieben : ein Halbchlorhydrat $2 NH_3O$, HCl und ein Zweidrittel-Chlorhydrat $3 NH_3O$, 2 HCl, welche beide leicht durch Zusatz von freiem Hydroxylamin zu dem gewöhnlichen Chlorhydrat erhalten werden. Um das erstere darzustellen, versetzt man eine Lösung von 42 g einfach salzsaurem Hydroxylamin in 48 g Wasser mit einer Lösung von etwa 20 g Hydroxylamin in 260 g absolutem Alkohol. Das ausfallende Halbchlorhydrat (28 g) wird am besten zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit absolutem Aether gewaschen; saugt man danach einen trockenen Luftstrom darüber, so ist es in wenigen Minuten völlig rein. In gröfseren Krystallen wird es erhalten, wenn Amine. Chlorhydrate des Hydroxylamins.

(1) Jahresber. f. 1857, 319. — (2) Ann. Chem. Pharm. 160, 242; Zeitschr. Chem. 1871, 326.

Chlorhydrate des Hydroxylamins.

man es in wenig Wasser bei sehr wenig erhöhter Temperatur auflöst; die beim Erkalten oder beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure sich ausscheidenden Krystalle sind lange, anscheinend rhombische Prismen, combinirt mit Makro- und Brachypinakoïd und Makrodoma. Doch geben die Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur Hydroxylamin aus, so dafs nur die ersten Krystallisationen aus Halbchlorhydrat bestehen, während nachher Zweidrittel-Chlorhydrat auskrystallisirt. Das Halbchlorhydrat löst sich sehr leicht in Wasser und zerfliefst beim Liegen an feuchter Luft. Bei 85° schmilzt es unter theilweiser Zersetzung zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. — Das *Hydroxylamin-Zweidrittelchlorhydrat* $3 NH_3\Theta$, $2 HCl$ erhält man durch gleichzeitiges Auflösen von $NH_3\Theta$, $HCl$ und $2 NH_3\Theta$, $HCl$ in möglichst wenig, sehr mäfsig erwärmtem Wasser. Es bildet sehr grofse und sehr flächenreiche, anscheinend rhombische, oder durch Zusatz von Alkohol zu mäfsig eingedampften Lösungen des Halbchlorhydrats erhalten, vorzugsweise prismatisch ausgebildete Krystalle. Es zerfliefst an feuchter Luft und schmilzt bei circa 95° unter theilweiser Zersetzung. In Metalllösungen entstehen wie durch Hydroxylamin Niederschläge. Erwärmt mau Lösungen des Halb- oder Zweidrittelchlorhydrats mit Platinchlorid, so entfärbt sich letzteres unter Gasentwickelung und bei genügender Concentration scheidet sich das Salz $4 NH_3\Theta$, $PtCl_2$ in farblosen Nadeln aus (1). — Aus der Existenz dieser beiden Chlorhydrate schliefst Lossen, dafs es unstatthaft sei, aus der Anzahl von Salzsäure-Molekülen, welche sich mit einem Molekül eines substituirten Ammoniaks verbinden, einen Schlufs auf die Constitution des letzteren zu ziehen. Auch scheint es Ihm wahrscheinlicher, dafs diese Chlorhydrate molekulare Additionen seien,

(1) Lossen bemerkt hier, dafs man bei der Darstellung des Hydroxylaminchlorhydrats ein in citronengelben Blättchen krystallisirendes Salz von der Formel $2 NH_3$, $PtCl_4$ erhalte.

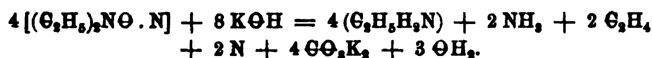
als atomistische, aus der Fünfwerthigkeit des Stickstoffs sich ableitende Verbindungen.

Trennung der Aethylbasen.

A. W. Hofmann (1) hat sein schon früher (2) beschriebenes Verfahren zur Trennung der Aethylbasen durch Oxalsäureäthyläther, besonders in Bezug auf die Anwendung im Grofsen ausführlich mitgetheilt.

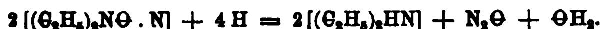
Nitrosodiäthylin.

A. Geuther (3) hat L. Schiele veranlafst, das Nitrosodiäthylin näher zu studiren. Gegen starke Basen, wie Kalium oder Natriumhydroxyd ist dasselbe sehr beständig. Wässerige concentrirte Kalilauge beginnt bei 130°, aber nur sehr gering einzuwirken; bei 155° ist die Zersetzung eine beträchtlichere, aber dann wird das Rohr jedesmal zertrümmert. Alkoholische Kalilösung wirkt bei 130° ebenfalls nur sehr gering; bei 140° dagegen tritt stärkere Zersetzung ein. Es bildet sich dann *Aethylamin* und Ammoniak neben einem brennbaren und einem nicht brennbaren Gase. Das zurückgebliebene Kaliumhydroxyd entwickelte auf Zusatz von Säuren eine beträchtliche Menge Kohlensäure. Vielleicht findet die Zersetzung nach folgender Gleichung statt :



$$4[(C_2H_5)_2NO.N] + 8KOH = 4(C_2H_5H_2N) + 2NH_3 + 2C_2H_4 + 2N + 4CO_3K_2 + 3OH_2.$$

Auf diese Weise kann also das Diäthylamin in Aethylamin oder Ammoniak zurückverwandelt werden. — Von Reductionsmitteln sind $SH_2$, $SH.NH_4$, $FeSO_4$ und $HKSO_3$ bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° ohne Einwirkung auf das Nitrosodiäthylin, ja selbst im verschlossenen Rohr bis auf 150° längere Zeit erhitzt ist eine Veränderung kaum zu bemerken. Dagegen wirkt Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser sehr energisch; es entweicht Stickoxydul und in der Flüssigkeit ist *Diäthylamin* enthalten :



$$2[(C_2H_5)_2NO.N] + 4H = 2[(C_2H_5)_2HN] + N_2O + OH_2.$$

(1) Berl. Acad. Ber. 1871, 26. — (2) Jahresber. f. 1861, 494. — (3) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 7, 118; J. pr. Chem. [2] 4, 485.

Wurde in das Nitrosodiäthylin trockene Salzsäure eingeleitet, so bildete sich unter Entwickelung von Nitrosylchlorür eine weifse Krystallmasse, welche aus *Diäthylammoniumchlorid* bestand :



$$(C_2H_5)_2NO . N + 2 HCl = (C_2H_5)_2H_2NCl + NOCl.$$

Derivate des Kyanmethins. Al. G. Bayer (1) berichtet über einige Derivate des früher (2) von Ihm beschriebenen Kyanmethins. Eine wässerige Lösung dieser Base absorbirt Chlorgas stark, unter Bildung von Salzsäure. Nach kurzem Durchleiten mit Kalilauge übersättigt, scheiden sich feine weifse Nadeln von *Chlorkyanmethin* $C_6H_8ClN_3$ aus, während Ammoniak entweicht. Diese Verbindung ist nach ein oder zwei Krystallisationen aus heifsem Wasser vollkommen rein und bildet dann lange vierseitige Nadeln, welche 3 Moleküle Wasser enthalten, dieselben aber an der Luft oder bei 100° verlieren und dadurch weifs und undurchsichtig werden. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Aether und heifsem, schwer löslich in kaltem Wasser. Ihr Dampf hat einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch, welcher schon beim Erhitzen auf 100° stark auftritt. Die Substanz schmilzt bei 165° (uncorrigirt) und läfst sich unzersetzt sublimiren. Das Chlor ist sehr fest darin gebunden, so dafs Kalihydrat, Silberoxyd, Jodkalium u. s. w. nicht darauf einwirken, sondern nur Doppelverbindungen bilden. Mit Natriumamalgam wird aus dem Chlorkyanmethin wieder die ursprüngliche Base regenerirt. Das *salzs.* und *schwefels.* Salz krystallisiren ausgezeichnet; ersteres in niedrigen, schiefen Prismen mit rechtwinkeliger Basis, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten und es bei 100° verlieren. Das *Chlorplatinat*, $C_6H_8ClN_3 . HCl . PtCl_2$, stellt nach der Krystallisation aus heifsem Wasser morgenrothe Pyramiden dar, welche

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 176; Zeitschr. Chem. 1871, 377. — (2) Jahresber. f. 1868, 633.

in Aetheralkohol wenig löslich sind. — Durch fortgesetztes Einwirken von Chlor auf Kyanmethin wird kein Dichlorkyanmethin, sondern nur Chlorwasserstoff, Ammoniak, Essigsäure und Chloressigsäure gebildet. — Das *Bromkyanmethin,* durch Einwirkung einer alkoholischen Bromlösung auf eine wässerige des Kyanmethins erhalten, ist dem Chlorkyanmethin vollkommen analog. Es bildet etwas dickere, vierseitige Nadeln, die frisch bereitet 3 Moleküle Krystallwasser enthalten, welches sie an der Luft oder bei 100° verlieren. Schmelzpunkt: 141 bis 142° (uncorrigirt). — Durch Jodtinctur entstehen in einer wässerigen Lösung von Kyanmethin *Superjodide.* Die Verbindung $C_6H_9N_3 . J_2$ bildet vierseitige Prismen, welche im auffallenden Lichte roth, im durchgehenden gelb erscheinen. Sie verlieren an der Luft, beim Trocknen und bei Erhöhung der Temperatur leicht Jod, indem sie zu einer theerähnlichen Flüssigkeit zusammenschmelzen, und lassen sich aus diesem Grunde auch nicht weder aus Alkohol noch Aether umkrystallisiren. Eine isomere Verbindung $C_6H_8JN_3$, HJ konnte nicht daraus erhalten werden. Durch Behandeln von jodwasserstoffsaurem Kyanmethin mit Jodtinktur oder durch Auflösen der vorhergehenden Verbindung in Natronlauge und Versetzen mit Salzsäure entsteht das *jodwasserstoffsaure Dijodid* $C_6H_9N_3 . HJ_3$. Die violetten Krystalle dieser Verbindung erscheinen im durchgehenden Lichte orangegelb. Gelöst in Natronlauge und mit Salzsäure übersättigt, scheiden sich dieselben unverändert wieder ab. Mit Wasser gekocht verlieren sie 2 Moleküle Jod. Durch nochmalige Behandlung dieser Krystalle in alkoholisch-wässeriger Lösung mit Jodtinctur entsteht die sehr unbeständige Verbindung $C_6H_9N_3 . HJ_5$ in dunkelblauen Prismen. Aus diesen werden durch ferner zugesetztes Jod nur theerartige Producte erhalten. In Bezug auf die Constitution dieser Superjodide schliefst sich Bayer der von Jörgensen (1) ausgesprochenen Ansicht an.

Derivate des Kyanmethins.

(1) In der Jahresber. f. 1869, 714 citirten Abhandlung.

Normales Butylamin.

A. Lieben und A. Rossi (1) haben bei Ihrer Untersuchung über den normalen Butylalkohol auch das Butylamin dargestellt. Chlorbutyl wurde mit einem Ueberschufs von festem cyansaurem Kali und mit Alkohol von 85 Proc. in Röhren eingeschmolzen und zwei Tage lang auf 100 bis 110° erhitzt. Die alkoholische Flüssigkeit wurde dann mit festem Kali versetzt und zwei Tage lang am Rückflufskühler, der anderseits durch Quecksilber abgesperrt war, gekocht. Dann wurde bis zur Trockne destillirt, auf dem Rückstand noch etwas Wasser gegossen, wieder abdestillirt und die beiden Destillate in salzsäurehaltigem Wasser aufgefangen. Die schwach saure Lösung wurde zur Trockne verdampft und durch Ausziehen mit starkem Alkohol das Butylaminchlorür vom Chlorammonium getrennt. Aus dem durch Abdampfen der alkoholischen Lösung erhaltenen Rückstande wurde durch Destillation mit Kalk aus einem kurzen Verbrennungsrohr, dessen vorderster Theil Stücke von wasserfreiem Baryt enthielt, die freie Base abgeschieden und in einem durch Kältemischung gekühlten Recipienten aufgefangen. Auch bei der Darstellung der normalen Valeriansäure aus Chlor-, Brom- und Jodbutyl wurde diese Base als Nebenproduct gewonnen. Diese sowohl als die aus cyansaurem Kali dargestellte Base enthielt jedoch noch ziemlich beträchtliche Mengen der secundären und tertiären Basen. Das durch fractionirte Destillation daraus abgeschiedene Butylamin ist eine bei 75·5° (bei 740 mm. Druck) nicht ganz constant siedende, sehr hygroscopische, wasserhelle Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, welche an der Luft raucht und Kork- sowie Kautschukstopfen angreift. Spec. Gew. bei 0° = 0·7553, bei 26° = 0·7333. Es mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen und seine Lösung schlägt Blei-, Aluminium-, Magnesium-, Kupfer-, Silbersalze nieder. Die mit Kupfer-

(1) Ann. Chem. Pharm. 158, 172.

und Silbersalzen erhaltenen Niederschläge lösen sich im Ueberschufs der Base wieder auf, und ebenso scheint sich auch der Thonerdeniederschlag zu verhalten. Das *Butylaminchloroplatinat* schiefst in goldgelben Krystallblättern an, die in kaltem Wasser wenig, ziemlich löslich in warmem Wasser und in Alkohol sind. — Die höher siedenden Theile der Flüssigkeit, aus welcher das Butylamin abgegeschieden, enthielten noch *Dibutylamin* und *Tributylamin*. Ersteres siedet bei ungefähr 158 bis 160°, letzteres gegen 208°.

Darstellung von Aethylenbasen.

G. Krämer (1) hatte früher gefunden, dafs die höher siedenden Theile der Nebenproducte, welche sich bei der Chloralfabrikation bilden, erhebliche Quantitäten von Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid enthalten. A. W. Hofmann (2) hat gezeigt, dafs sich deshalb diese Theile vortheilhaft zur Darstellung von Aethylenbasen eignen. Etwa 30 kg einer zwischen 70 und 100° siedenden Flüssigkeit, welche Hr. Schering Hofmann zur Verfügung gestellt hatte, wurden in einer emaillirten Autoklave von Gufseisen mit einem Ueberschufs von alkoholischem Ammoniak etwa acht bis zehn Stunden auf circa 110° erhitzt (3), die erhaltene braune Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Salmiak abfiltrirt und von dem Alkohol und nicht angegriffenen Chloriden durch Destillation befreit. Aus dem zurückbleibenden Syrup schossen dann kleine Nadeln an, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser und Waschen mit Alkohol, in welchem sie unlöslich waren, gereinigt wurden. Sie hatten dann die Zusammensetzung des salzsauren Aethylendiamins $(C_2H_4)(NH_2)_2$, 2 HCl. Es wurden etwa $1^1/_2$ kg dieses schönen Salzes gewonnen, welches prächtige, silberglänzende, 10 bis 15 cm lange Nadeln bildete. Die

(1) Jahresber. f. 1870, 609. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 666; Berl. Acad. Ber. 1871, 389; Dingl. pol. J. **202**, 93; Bull. soc. chim. [2] **16**, 278. — (3) Diese Operation wurde in Werkstätten von Martius und Mendelssohn-Bartholdy zu Rummelsburg unter Leitung von G. Krell ausgeführt.

Mutterlauge lieferte nach dem Destilliren mit Natronhydrat und Sättigen des Destillats mit Salzsäure zuerst noch Krystalle des genannten Salzes, später Salze der höheren Aethylenbasen.

Guanidin.

E. Erlenmeyer hat vor einigen Jahren (1) gezeigt, dafs aus Ammoniak und Chlorcyan erhaltenes Cyanamid durch fortgesetzte Einwirkung von Ammoniak in Guanidinchlorhydrat umgewandelt wird. A. Bannow (2) hat gefunden, dafs das Jodcyan durch Ammoniak unmittelbar in Guanidinjodhydrat übergeht. Schliefst man Jodcyan mit seinem dreifachen Gewichte alkoholischen Ammoniaks (von 10 Proc.) in eine Röhre ein, so ist nach dreistündiger Digestion im Wasserbade der Geruch des Jodcyans völlig verschwunden, und der farblose Röhreninhalt liefert beim Verdampfen fast reines Guanidinsalz in nahezu theoretischer Menge. Dafs sich so nicht zuerst Cyanamid bildet, rührt nach Bannow möglicherweise von der gröfseren Löslichkeit des Jodammoniums her, welches, da es der Reaction nicht wie Salmiak entzogen wird, das Cyanamid sofort in Guanidinjodhydrat umwandeln kann.

Methylguanidin gegen Monochloressigsäure.

Von der Ansicht ausgehend, dafs Kreatin Methyluramidoessigsäure sei, Essigsäure in welcher ein alkoholischer Wasserstoff durch den Amidrest des Methylguanidins ersetzt ist, hat H. Huppert (3) die Einwirkung von Monochloressigsäure auf Methylguanidin und einige andere ähnliche Verbindungen studirt. Er erhielt jedoch nicht Kreatin, sondern eine Verbindung $G_4H_{11}N_3\Theta_3$, welche Er als *Glykolyl-Methylguanidin* bezeichnet und welche sich denen anschliefst, die Chloressigsäure bei der Reaction auf Triäthylamin und Triäthylphosphin, mit Piperidin und Strychnin liefert. Durch zwölfstündiges Erhitzen einer wässerigen Lösung von chloressigsaurem Methylguanidin auf 120°, Kochen mit

(1) Jahresber. f. 1868, 685. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 161; Bull. soc. chim. [2] **15**, 205. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 879.

Bleihydrat, Ausfällen des Bleis aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen bis zum dünnen Syrup, wurde die Verbindung in farblosen, dicken, rhombischen Täfelchen, die bald unter einander zu unregelmäfsigen Haufen verwuchsen, erhalten. Diese Krystalle lösen sich leicht in Wasser und reagiren nicht auf Lackmuspapier. Bei höherer Temperatur schmelzen sie, ohne zu sublimiren. Mit gasförmigem Chlorwasserstoff verbindet sich die Substanz zu einem Salz $C_4H_{11}N_3O_3$, HCl. Aus wässeriger Salzsäure kann dieses nicht erhalten werden. Mit Platinchlorid und mit salpetersaurem Silber entstanden die Verbindungen $C_4H_{11}N_3O_3, H_2PtCl_6$ und $C_4H_{11}N_3O_3, Ag_2O$. Methylguanidin gegen Monochloressigsäure.

Das erwähnte *Chlorhydrat* schmolz schon unter 100°; wurde über dasselbe bei 100° Chlorwasserstoff geleitet, so gaben 2 Moleküle des Salzes 1 Molekül $H_2O$ ab. Der Wasserverlust macht also nur halb so viel aus, als er hätte betragen müssen, wenn eine Verbindung von der Zusammensetzung des Kreatins entstanden wäre.

Ad. Claus (1) berichtet über die Zersetzung des Acroleïnammoniaks durch trockene Destillation. A. Baeyer (2) hatte die Ansicht ausgesprochen, dafs die, früher als ein Zersetzungsproduct des Acroleïnammoniaks von Claus (3) beschriebene Base, Picolin sei. Claus hat in Folge dessen das von Seinen früheren Untersuchungen noch übrige Platindoppelsalz der von Ihm erhaltenenen Base untersucht und in der That mit demjenigen des *Picolins* identisch gefunden. Auch die von Prof. Werber untersuchte toxicologische Wirkung dieser Base stimmte mit der des Picolins überein. Letztere Verbindung ist jedoch nicht directes Zersetzungsproduct des Acroleïnammoniaks, sondern entsteht erst aus dem secundären Zerfall einer nicht flüchtigen Base, von der immer bei der Destillation ein Theil Trockene Destillation des Acroleïnammoniaks.

(1) Ann. Chem. Pharm. 158, 222. — (2) Jahresber. f. 1869, 706. — (3) Jahresber. f. 1864, 417.

Trockene Destillation des Acroleïnammoniaks.

unverändert übergerissen wird. Um diese von dem Picolin zu trennen wurde das rohe Destillat des Acroleïnammoniaks mit immer neuen Mengen (etwa der hundertfachen) Wassers geschüttelt, bis nur eine kleine Menge eines dicken Theers zurückblieb, die Lösung mit Salzsäure neutralisirt, filtrirt, auf dem Wasserbade eingedampft, von den ausgeschiedenen harzartigen Häuten abfiltrirt, mit Aetzkali übersättigt und dann die freien Basen mit Aether ausgezogen. Nach dem Entwässern mit Chlorcalcium wurde der Aether abgedunstet, in Salzsäure gelöst, stark verdünnt und mit Platinchlorid behandelt. Das Picolinplatinsalz bleibt dann gelöst, während das der anderen Base ausfällt. Diese Methode wurde aber erst nach Verarbeitung des zu Gebote stehenden Materials aufgefunden. Die durch fractionirte Destillation, Ueberführen in das Platindoppelsalz und Reinigen mit Alkohol erhaltene Base, welche wahrscheinlich noch nicht vollkommen rein war, hatte nach einer Platinbestimmung die Zusammensetzung des Acroleïnammoniaks. Sie ist dieser Verbindung vielleicht isomer oder bildet ein Zwischenglied zwischen Acroleïnammoniak und Picolin.

---

Anilin.

Waltl (1) hat eine Zusammenstellung der hauptsächlichsten Eigenschaften des Anilins und seiner Derivate veröffentlicht.

Thioanilin.

V. Merz und W. Weith (2) geben eine ausführliche Beschreibung des schon im vorigen Jahresbericht S. 760 besprochenen Thioanilins $(C_6H_4NH_2)_2S$. Es ist dem früher Mitgetheilten noch Folgendes hinzuzufügen. Durch Einwirkung von Chloracetyl oder Eisessig auf Thioanilin entsteht das *Acetylderivat* $(C_6H_4NH.C_2H_3O)_2S$ als krystallinische, in heifsem Alkohol leicht, in kaltem weniger, in Aether und Wasser

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **20**, 238. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 384; Zeitschr. Chem. 1871, 161; Bull. soc. chim. [2] **15**, 238.

wenig lösliche Masse. Wird durch verdünnte siedende Schwefelsäure leicht in Essigsäure und Thioanilinsulfat zersetzt. Schmelzpunkt des Chloracetylpräparats 213·5°, des Eisessigpräparats 215°. — Erhitzt man Thioanilin mit Schwefelkohlenstoff in weingeistiger Lösung, so entstehen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff gelbliche Flocken, welche nach dem Waschen mit Weingeist und Aether und Auskochen mit Schwefelkohlenstoff sich als ein Gemenge zweier *Sulfocarbverbindungen*, nämlich $CS(C_6H_4NH)_2S(C_6H_4NH_2)_2$ und $(CS)_2(C_6H_4NH)_2S(C_6H_4NH)_2$ ergaben. Die Mischung ist mikrokrystallinisch, sie schmilzt unter Zersetzung erst bei höherer Temperatur. Concentrirte siedende Salzsäure wirkt ziemlich langsam ein, wobei Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Thioanilin entstehen. Ein senfölartiges Product wurde nicht beobachtet. — Das früher bei der Darstellung des Thioanilins aus Schwefel und Anilin beschriebene Harz ergab nach dem Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser, Behandeln mit warmer concentrirter Salzsäure und Ausfällen durch Wasser Zahlen, welche zu der Formel $S_3(C_6H_4NH_2)_4$ führten. Unter Zuzug von Bleiglätte geschwefeltes Harz enthielt 35·7 Proc. Schwefel; aus diesem mit Salzsäure gezogenem Educt an 25 Proc. Thioanilin.

Ad. Claus und W. Krall (1) haben bei der Fortsetzung Ihrer Untersuchung über die Einwirkung von Anilin (1 Molekül) auf mit Schwefelkohlenstoff verdünntem Chlorschwefel (1 Molekül) gefunden, daſs nicht, wie in einer früheren Notiz (2) angegeben, neue Verbindungen, sondern bereits bekannte entstehen. Es nimmt hierbei der Schwefelkohlenstoff an der Einwirkung Theil, welche in zwei Phasen verläuft. In der ersten kommen 2 Moleküle Chlorschwefel auf 4 Moleküle Anilin und gleichzeitig 1 Molekül Schwefelkohlenstoff zur Umsetzung und diese Anilin gegen Chlorschwefel.

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 240; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 99; Bull. soc. chim. [2] 15, 238. — (2) Jahresber. f. 1870, 761.

Anilin gegen Chlorschwefel.

geht fast quantitativ genau nach der folgenden Gleichung unter Bildung von Sulfocarbanilid und salzs. Anilin und unter Abscheidung von Schwefel vor sich :



$$4\,(C_6H_7N) + 2\,SCl + CS_2 = C_{13}H_{12}N_2S + 2\,(C_6H_7N\,.\,HCl) + 3\,S.$$

Die Richtigkeit dieser Gleichung wurde durch die Menge des abgeschiedenen Schwefels und des gebildeten salzsauren Anilins nachgewiesen. In der zweiten Phase der Reaction wirkt der noch unveränderte Chlorschwefel auf das gebildete Sulfocarbanilid in derselben Weise zersetzend ein, wie diefs von A. W. Hofmann (1) für Jod nachgewiesen ist, indem Triphenylguanidin und Phenylsenföl entstehen, nach der Gleichung :



$$2\,(C_{13}H_{12}N_2S) + 2\,SCl = C_{19}H_{17}N_3\,.\,HCl + C_7H_5NS + HCl + 3\,S.$$

Diese Reaction wurde auch durch Einwirkung von Chlorschwefel auf nach gewöhnlicher Weise dargestelltes Sulfocarbanilid controlirt.

Ad. Claus (2) führt noch an, dafs wenn man Chlorschwefel und Anilin in zwei gesonderten flachen Gefäfsen unter eine Glasglocke bringt, der Chlorschwefel unter Schwefelabscheidung dem Anilin Wasserstoff entzieht und damit die Bildung von complicirt zusammengesetzten Farbstoffen veranlafst.

Anilin gegen Phosphor.

Nach A. Stiassny (3) bildet sich durch Erhitzen von käuflichem Anilin und Phosphor unter Zusatz von Wasser Anilinroth, indem sich Phosphorwasserstoff bildet und der freiwerdende Sauerstoff das Anilin oxydirt.

Anilin gegen Chloral.

O. Wallach (4) hat Anilin und Toluidin auf Chloral einwirken lassen und glaubt neue, basische Verbindungen erhalten zu haben. Auch salzsaures Anilin hat Er auf Aldehyd und auf Chloral einwirken lassen. Die von Maumené (5) gemachten Angaben kann Er nicht bestätigen.

(1) Jahresber. f. 1869, 632. — (2) J. pr. Chem. [2] **3**, 256. — (3) Dingl. pol. J. **199**, 413. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 668; Bull. soc. chim. [2] **16**, 311. — (5) Jahresber. f. 1870, 762.

H. Vohl (1) hat einige Verbindungen des Anilins mit Jodmetallen beschrieben. *Jodzink-Anilin* $C_{12}H_7N + ZnJ$ entsteht durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Anilin und Jodzink. Man erwärmt das entstandene Krystallmagma bis zum Sieden, wobei sich die Krystalle lösen, filtrirt und läfst erkalten. Die Verbindung scheidet sich dann in stark glänzenden, farblosen Säulen und Nadeln aus, welche von Weingeist leicht, von Wasser nur unter theilweiser Zersetzung gelöst werden. Beim Erhitzen auf dem Platinblech entweicht zuerst Anilin, nachher treten Zersetzungsproducte neben Joddämpfen auf und Zinkoxyd bleibt als Rückstand. Das *Jodcadmium-Anilin* $C_{12}H_7N + CdJ$ wird ebenso wie die Zinkverbindung dargestellt. Es bildet prächtig glänzende, lange Nadeln und zeigt ein viel gröfseres Bestreben zu krystallisiren, als das Zinksalz. *Jodquecksilber-Anilin* $C_{12}H_7N + HgJ$ entsteht durch Auflösen von Quecksilberjodid in einer siedenden weingeistigen Anilinlösung. Nach dem Filtriren und Erkalten schiefst das Salz in schönen schwefelgelben Tafeln und Säulen an. Das Salz kann nicht durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden, weil es sich beim Auflösen sofort unter Abscheidung eines prächtigen zinnoberrothen krystallinischen Niederschlages zersetzt, welcher später beschrieben werden soll. Das gelbe Salz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Anilin und anilinhaltigem Weingeist. An der Luft verliert es Anilin und färbt sich zinnoberroth. Wird das Salz in einem Reagenscylinder vorsichtig geschmolzen, so erstarrt es beim Erkalten krystallinisch und es bilden sich an einzelnen Stellen prächtig zinnoberrothe Krystallvegetationen. Es ist unter Zersetzung flüchtig. Eine *Jodzink-Toluidinverbindung* kann ganz analog dem Jodzink-Anilin erhalten werden; es bildet concentrisch wawellitähnlich gruppirte Nadeln.

Anilin und Jodmetalle.

(1) Arch. Pharm. [2] 148, 201; vgl. Jahresber. f. 1863, 411; f. 1865, 854.

Methylirung im Anilin.

Ch. Bardy (1) hatte früher gezeigt, dafs man durch Einwirkung von Methyl- oder Aethylalkohol auf salzs. Anilin Methylanilin- und Aethylanilinsalz darstellen kann. A. W. Hofmann und C. A. Martius (2) haben die Versuche dieses Chemikers wiederholt und bestätigt gefunden. 10 kg sehr reines Anilinchlorhydrat wurden mit 6 kg reinem Methylalkohol in einem grofsen emaillirten Autoclaven während 8 bis 10 Stunden einer Temperatur von 280 bis 300° unterworfen, das Reactionsproduct mit starker Natronlauge versetzt und das abgeschiedene basische Oel mit einem Dampfstrom übergetrieben. In dem Destillate befand sich jedoch aufser Methyl- und Dimethylanilin noch eine höher siedende Substanz. Von der Ansicht ausgehend, dafs diese durch eine Methylirung der Phenylgruppe gebildet sei, wandelten Hofmann und Martius das ganze Destillat wieder in Chlorhydrat um und erhitzten wiederum, diesmal 12 Stunden lang, in dem Autoclaven mit einem Ueberschufs von Methylalkohol auf 300°. Das dann abgeschiedene Oel enthielt jezt reichliche Mengen des höher siedenden Productes. Durch Behandeln mit Jodmethyl stellte es sich heraus, dafs dieses Product aus einem Gemenge von tertiären Basen bestand. Zur Reinigung wurde fractionirt destillirt, aus den einzelnen Fractionen die Jodide dargestellt, diese durch Chlorsilber in Chloride übergeführt und aus letzteren Platinsalze dargestellt. Es wurde so erhalten :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Dimethylirtes | Anilin | $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\\} N$ | Fraction 196 bis 200. |
| " | Toluidin | $\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\\} N$ | Fraction 209 bis 211. |
| " | Xylidin | $\left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\\} N$ | Fraction 218 bis 222. |

(1) Bull. soc. chim. [2] 6, 502. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 742; Berl. Acad. Ber. 1871, 435; Sill. Am. J. [3] 2, 364.

Methylirung im Anilin.

Dimethylirtes Cumidin $\left.\begin{matrix}\Theta_9H_{11}\\(\Theta H_3)_2\end{matrix}\right\}N$ In Fraction 225 bis 230 und 240 bis 245.

" Cymidin $\left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_{13}\\(\Theta H_3)_2\end{matrix}\right\}N$ In Fraction 255 bis 260 und 270 bis 275.

Das letzte Glied der Reihe $\left.\begin{matrix}\Theta_{11}H_{15}\\(\Theta H_3)_2\end{matrix}\right\}N = \Theta_6\left.\begin{matrix}(\Theta H_3)_5\\(\Theta H_3)_2\end{matrix}\right\}N$,

die Base mit pentamethylirter Phenylgruppe konnte nicht erhalten werden. In Bezug auf die angewandten Namen bemerken Hofmann und Martius, dafs dieselben nur aus Opportunitätsgründen gebraucht seien, dafs aber nicht dadurch ausgedrückt werden solle, dafs z. B. Xylidin bei der Methylirung mit Jodmethyl genau die nämliche Base wie die erhaltene liefere. Die durch Methylirung des starren Toluidins erhaltene Base hatte mit der synthetisch dargestellten grofse Aehnlichkeit, doch wollen Hofmann und Martius die Identität beider nicht bestimmt aussprechen.

Methyldiphenylamin.

Durch Einwirkung von Methylanilin auf salzs. Anilin wollen Ch. Girard und G. Vogt (1) Methyldiphenylamin als bei 270° (unter 528 mm Quecksilberdruck) siedende Flüssigkeit erhalten haben. Es lieferte mit Anderthalb-Chlorkohlenstoff erhitzt einen prächtigen, blau violetten Farbstoff.

Ch. Bardy (2) macht darauf aufmerksam, dafs Er schon im Januar 1870 die Darstellung und die Reactionen des Methyldiphenylamins beschrieben habe (3) und dafs Seine Base verschieden von der von Girard und Vogt sei. Das aus Jodmethyl und Diphenylamin erhaltene Methyldiphenylamin bildet eine flüssige farblose Substanz von angenehmem Geruch und 290° Siedepunkt. Mit Salpetersäure liefert sie prachtvolle, violette, mit den meisten wasserentziehenden Mitteln blaue Färbung. Nach dem von

(1) Compt. rend. 72, 627; J. pr. Chem. [2] 4, 286; Zeitschr. Chem. 1871, 468. — (2) Compt. rend. 72, 751; Zeitschr. Chem. 1871, 469. — (3) Jahresber. f. 1870, 1242.

Girard und Vogt angewandten Verfahren — Einwirken von Methylamin auf salzs. Anilin — bildet sich neben vielen theerigen Substanzen ein flüssiges Liquidum, welches aber aufser dem Siedepunkt nichts mit dem vorigen Körper gemeinsam hat.

Dibromanilin. V. Meyer und O. Stüber (1) haben gezeigt, dafs aus dem durch Bromirung des Acetanilins erhaltenen Dibromanilin durch salpetrige Säure und Alkohol kein festes (1, 4) Dibrombenzol, sondern ein neues flüssiges (2) erhalten wird. Sie ziehen daraus den Schlufs, dafs in dem von Ihnen dargestellten Dibromanilin die Bromatome nicht einander gegenüber, sondern neben der $NH_2$-Gruppe stehen. Das von Riche und Berard (3) aus festem Dibrombenzol erhaltene Dibromanilin mufs daher von dem gewöhnlichen Dibromanilin verschieden sein. — Versuche, das aus Dinitrobenzol entstehende *α-Nitranilin* weiter zu nitriren, hatten keinen Erfolg, es entstand immer nur ein gelbes klebriges Harz. Auch die Acetylverbindung des α-Nitranilins durch Zusammenreiben des letzteren Körpers mit Chloracetyl und Umkrystallisiren in hellgelben stark glänzenden Blättchen, welche bei 141 bis 143° (4) schmolzen, erhalten, lieferte beim Nitriren kein wohlcharakterisirtes Product.

Tribromanilin. Nach O. Stüber (5) erhält man aus Tribromanilin (durch Behandlung von salzs. Anilin mit Brom dargestellt) eine neue Modification des Tribrombenzols, welche schon S. 447 beschrieben ist.

Dinitroanilin. W. Rudnew (6) hat zu entscheiden versucht, ob die von Gottlieb und von Clemm (7) dargestellten Dinitroaniline identisch oder isomer sind. Es wurden folgende

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 956. — (2) Vgl. diesen Bericht S. 446. — (3) Compt. rend. **59**, 142. — (4) Das bisher bekannte β-Nitroacetanilid, das man durch Nitriren von Acetanilid erhält, schmilzt bei 207°. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 961. — (6) Zeitschr. Chem. 1871, 202; Bull. soc. chim. [2] **16**, 128. — (7) Zeitschr. Chem. 1870, 445.

Versuche angestellt. Durch allmäliges Eintragen von 10 Th. reinen Acetanilids in ein abgekühltes Gemisch von 40 Th. Vitriolöl, Ausfällen mit Schnee, Waschen mit Wasser und schwachem Ammoniak und wiederholtem Umkrystallisiren, wurde *Dinitroacetanilid* $C_6H_3(NO_2)_2NH(C_2H_3O)$ in langen, fast farblosen Nadeln erhalten (1). Es ist unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Es läfst sich sublimiren und schmilzt bei 120°. Uebergiefst man es mit so viel Weingeist, dafs ein dicker Brei entsteht, fügt 1 Mol. Aetzkali hinzu, kocht und fällt hierauf mit Wasser, so entsteht *Dinitroanilin* $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$ als grünlichgelbes Pulver, das unter dem Mikroskop als aus rhombischen Tafeln bestehend erscheint. Es ist in Wasser unlöslich. 1000 Th. Weingeist von 88 Proc. lösen bei 18° 5·8 Th. Es schmilzt bei 175° und sublimirt zwischen zwei Uhrgläsern in sehr kleinen rhombischen Blättchen. — *Dinitrocitraconanil* $C_6H_3(NO_2)_2N(C_5H_4O_2)$, durch Eintragen von 10 Th. Citraconanil in ein gut gekühltes Gemisch (150 Th.) von 1 Th. rauchender Salpetersäure und 2 Th. Vitriolöl, Ausfällen mit Schnee und Umkrystallisiren aus Weingeist erhalten, bildete farblose Nadeln, die bei 120° schmelzen, und in Wasser fast unlöslich, in kaltem Weingeist kaum, in siedendem Weingeist leicht löslich sind (2). Durch Zerlegen des Dinitrocitraconanils durch Erhitzen mit Sodalösung wurde ein Dinitroanilin erhalten, welches völlig identisch mit dem aus Dinitroacetanilid erhaltenen war. Auch das nach Clemm's Angaben aus Dinitrobrombenzol dargestellte Dinitroanilin erwies sich mit den eben beschriebenen Dinitroanilinen identisch. Durch Einwirkung von mit salpetriger Säure gesättigtem Alkohol erhält man daraus gewöhnliches, bei 87° schmelzendes Dinitrobenzol.

Dinitroanilin.

(1) Mononitroacetanilid schmilzt nach Rudnew bei 207°. — (2) Nach diesem Verfahren läfst sich diese Verbindung entgegen Gottlieb leicht darstellen.

Neues Phenylendiamin.

P. Griefs (1) hat durch trockene Destillation Seiner beiden früher (2) beschriebenen Diamidobenzoësäuren ein neues Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ erhalten :



$$C_7H_8N_2O_2 = CO_2 + C_6H_8N_2.$$

Es ist hierbei einerlei, ob man die eine oder die andere der beiden Diamidosäuren anwendet. Dieses Phenylendiamin schmilzt bei 99°, ist also von den beiden früher von Hofmann (3) beschriebenen α (Schmelzp. 63°) und β (Schmelzp. 140°) Phenylendiaminen verschieden. Es ist leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und in Aether; aus der kochend gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt es beim Erkalten zum gröfsten Theile wieder aus in weifsen, oder röthlich gefärbten, rechtwinkelig vierseitigen Täfelchen oder Blättchen. Siedepunkt 252°. Das *schwefels. Phenylendiamin* $C_6H_4(NH_2)_2, SO_4H_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Das Krystallwasser entweicht beim Erhitzen auf etwas über 100°. Das *Platindoppelsalz*, durch Hinzufügen von Platinchlorid zu der salzs. Lösung der Base dargestellt, bildet einen aus braunrothen Nädelchen bestehenden Niederschlag. Eine nicht zu verdünnte Lösung der salzs. Base mit einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid versetzt, scheidet alsbald schöne rubinrothe Nadeln aus, welche das salzs. Salz einer neuen Base sind. Diese im freien Zustand durch Ammoniak abgeschieden, bildet hochgelbe, mikroskopische Nadeln, welche in allen neutralen Lösungsmitteln fast vollständig unlöslich sind. Griefs vermuthet, dafs diese Base die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_4$ hat und sich im Sinne folgender Gleichung bildet :



$$2 (C_6H_8N_2) + O_2 = C_{12}H_{10}N_4 + 3 H_2O.$$

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 143; Bull. soc. chim. [2] 16, 315. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1869, 436. — (3) Jahresber. f. 1863, 421.

Das von V. Merz und W. Weith (1) wie das Thioanilin (unter Anwendung von Bleiglätte) erhaltene *Thiotoluidin* $C_{14}H_{16}N_2S$ krystallisirt aus Weingeist in grofsen farblosen, dem Naphtalin ähnlichen Blättern, mehr benzoësäureartig aus den eignen Salzlösungen. Es ist in Aether und Weingeist leicht, in Wasser, auch in heifsem, dagegen nur wenig löslich. Schmelzpunkt 103 bis 103·5°. Mit Säuren verbindet sich das Thiotoluidin leicht zu gut krystallisirbaren Salzen, welche schon durch viel Wasser zersetzt werden. Sie reagiren hier noch stark sauer. *Thiotoluidinchlorhydrat* $C_{14}H_{16}N_2S . 2 HCl$, anhydrisches Salz. Wird aus salzs. Wasser in langen, farblosen und schön glänzenden Prismen erhalten. Platinchlorid fällt aus concentrirten Lösungen feine gelbe Nadeln der Doppelverbindung $C_{14}H_{16}N_2S . 2 HCl + PtCl_4$. *Thiotoluidinsulfat* $C_{14}H_{16}N_2S . H_2SO_4$ fällt aus alkoholischen Lösungen der Base als blendend weifser, anhydrischer Niederschlag. Durch kochendes Wasser wird es unter Abscheidung der Base zersetzt, krystallisirt dagegen aus schwefelsäurehaltigem Wasser in wawellitähnlichen Nadelgruppen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. — Erhitzte concentrirte Schwefelsäure löst das Thiotoluidin zunächst fast farblos, dann erfolgt malagabraune Färbung. Saure Lösungen der Base werden durch Erhitzen mit Oxydationsmitteln (wie Eisenchlorid, Kaliumdichromat, Kaliumchlorat und Salzsäure u. s. w.) zuerst gelb, dann braunroth, hierauf himbeerroth tingirt, endlich fallen dunkle Flocken aus. Durch Chlorwasser entsteht schon in der Kälte eine tiefgelbrothe Färbung.

Toluidin. Thiotoluidin.

Merz und Weith führen zum Schlufs noch an, dafs Sie auch auf *Benzol* Schwefel mit und ohne Bleioxyd hätten einwirken lassen, ohne jedoch positive Resultate zu erhalten. Fünffach-Schwefelphosphor wirkte zwar ein, das Reactionsproduct war aber stets phosphorhaltig und nicht

(1) In der S. 702 citirten Abhandlung.

destillirbar. Durch Erhitzen mit Spiefsglanz bildete sich aufser wenig stinkendem Oel nur Diphenyl.

Orthotoluidinderivate.

Um zu erfahren, welche Stellen die Nitrogruppe im Orthotoluidin einnehmen würde, haben F. Beilstein und A. Kuhlberg (1) Orthoacettoluid nitrirt. Letzteres wurde in kalt gehaltene Salpetersäure von 46·5° B. eingetragen und dann durch Fällen mit Schnee *Nitroorthoacettoluid* $C_7H_6(NO_2).NH.(C_2H_3O)$ erhalten, welches mehrmals aus Wasser umkrystallisirt, kleine gelbe Würfel oder beim langsamen Verdunsten gröfsere rhombische Krystalle bildete. Schmelzpunkt 101 bis 102°. In siedendem Alkohol leicht löslich, dagegen sehr schwer selbst in kochendem Wasser. Durch Zerlegen mit der theoretischen Menge alkoholischen Kali's erhält man daraus *Nitroorthotoluidin*, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt safrangelbe, lange feine Nadeln bildet. Schmelzpunkt 133 bis 134°. Es löst sich leicht in Säuren und wird daraus durch Ammoniak gefällt. Die Salze der Base sind sehr wenig beständig. Durch Zersetzen des schwefels. Diazosalzes mit absolutem Alkohol erhält man ein *Nitrotoluol*, welches constant bei der Temperatur des Metanitrotoluols übergeht und auch bei — 20° nicht erstarrt. Das daraus erhaltene *Toluidin* war flüssig, wie Metatoluidin, indessen zeigte das Acetylderivat desselben keinen constanten Schmelzpunkt. Ob sich (wie Beilstein und Kuhlberg erwarteten) zwei Nitroderivate aus dem Orthoacettoluid bilden, wurde nicht entschieden.

V. Meyer (2) bemerkt zu dieser Abhandlung, dafs sich die Resultate derselben aus der von Ihm (3) aufgefundenen Regelmäfsigkeit bei der Substitution der aromatischen Amine leicht erklären, hält es aber theoretisch für völlig unwahrscheinlich, dafs beim Nitriren des 1,3 To-

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 99; Bull. soc. chim. [2] 15, 249. — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 190. — (3) Jahresber. f. 1870, 515.

luidins zwei isomere Nitrotoluidine entstehen. Auch in den Versuchen von Beilstein und Kuhlberg sei nichts, was diese Annahme stütze.

Ortho- und Metatoluidinderivate.

E. Wroblevsky (1) hat einige Derivate des Meta- und Orthotoluidins studirt. Das rohe Toluidin wurde zur Trennung der Para- und Metaform mit etwas mehr als der theoretischen Menge Eisessig 16 Stunden lang zum Sieden in einem Kolben mit Steigrohr erhitzt, nach dem Erkalten das Erstarrte (der gröfste Theil) von dem unverbundenen Rest abdestillirt und dieses Toluidin 3 Tage lang mit der erforderlichen Menge Eisessig erhitzt. Die nun erhaltene feste Verbindung bestand aus reinem *Metaacettoluid,* zeigte jedoch nicht den Schmelzpunkt 105°, sondern 98°. Durch Eintropfen von Brom zu in Wasser suspendirtem Metaacettoluid erhält man neben sehr wenig Harz *Bromacettoluid* $C_7H_6Br(NH.C_2H_3O)$. Die reine Verbindung krystallisirt in schönen langen glänzenden Nadeln, welche bei 156 bis 157° schmelzen und in Alkohol und siedendem Wasser leicht löslich sind. Durch Zersetzen der Acetylverbindung mit alkoholischem Kali entsteht *Bromtoluidin* $C_7H_6Br.NH_2$, welches nach dem Ueberdestilliren mit Wasserdampf fest ist und in grofsen schönen Octaëdern krystallisirt. Es schmilzt bei 57° und siedet unter völliger Zersetzung gegen 240°. Leicht löslich in Weingeist, sehr schwer in Wasser. Von den Salzen wurden dargestellt $C_7H_6Br.NH_2.HCl$, $(C_7H_6Br.NH_2)_2H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ und $C_7H_6Br.NH_2.HNO_3$. Sie sind sämmtlich in Wasser löslich und krystallisiren gut. Das salpeters. Salz, in bekannter Weise mit salpetriger Säure und Alkohol zerlegt, lieferte *Orthobromtoluol,* welches bei 182° siedete und durch Chromsäurelösung oxydirt in bei 153° schmelzende *Orthobrombenzoësäure* überging. Durch Zerlegen des Perbromids

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 185, 210 u. 271; Bull. soc. chim. [2] **15**, 250; **16**, 183.

Ortho- und Metatoluidinderivate.

$C_7H_6Br.NH_2.Br_2$ durch absoluten Alkohol wurde *Orthometadibromtoluol* (1) $C_7H_6Br_2$ erhalten (aus 30 g $C_7H_6Br.NH_2.HNO_3$ 26 g $C_7H_6Br_2$, statt 30 g). — Durch Einleiten von durch Brom (4 Atome) streichender Luft in eine wässerige Lösung von salzs. *Metatoluidin* entsteht *Dibrommetatoluidin* $C_7H_5Br_2(NH_2)$. Die nach Zusatz von Kalk abdestillirte Base krystallisirt in schönen perlmutterglänzenden Nadeln, welche in Weingeist leicht, kaum in Wasser löslich sind. Schmelzpunkt 50°. Verbindet sich nicht mit Säuren und ist isomer mit den bereits beschriebenen drei Dibromtoluidinen. — Zur Darstellung des *Orthotoluidins* wurde das Nitrotoluidin in mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol eingetragen. Durch Einleiten von Bromdämpfen (4 Atome) in die salzs. Lösung dieses Toluidins scheiden sich weiſse Flocken aus, welche sich nach dem Ueberdestilliren mit Wasserdämpfen als reines *Tribromtoluidin* $C_7H_4Br_3NH_2$ erwiesen. Es löst sich schwer in Alkohol und krystallisirt daraus in langen schönen Nadeln. Es schmilzt bei 97° und vereinigt sich nicht mit Säuren. Durch Eintragen dieser Verbindung in mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol entstand unter äuſserst heftiger Reaction *Tribromtoluol* $C_7H_5Br_3$ (2). — Während also aus dem Para- und Metatoluidin ein Dibromproduct entsteht, bildet sich aus Orthotoluidin ein Tribromderivat. Durch Bromiren von Acetoorthotoluidin bei Gegenwart von Wasser entsteht *Dibromacetoorthotoluidin* $C_7H_5Br_2NH.C_2H_3O$, welches schöne flache Nadeln bildet, bei 154° schmilzt und bei Zerlegung mit Aetzkali *Dibromtoluidin* $C_7H_5Br_2.NH_2$ als seideglänzende Nadeln, welche bei 92·5° schmelzen, liefert. Es vereinigt sich nicht mit Säuren. Entfernt man auf bekannte Weise die Amidogruppe, so erhält man ein neues, mit den fünf bekannten isomeres *Di-*

(1) Vgl. diesen Bericht S. 449. — (2) Vgl. diesen Bericht S. 451.

*bromtoluol* (1), welches nach Wroblevsky die Structur 1, 3, 5 hat.

Isomere Toluylendiamine.

F. Beilstein und A. Kuhlberg (2) haben isomere Toluylendiamine untersucht. Das *schwefels. Salz* des von Hofmann (3) dargestellten Parametatoluylendiamins schiefst aus Wasser in langen prismatischen, glasglänzenden Krystallen an, die sich leicht röthen. Durch Alkohol wird es aus seiner wässerigen Lösung in Krystallen gefällt. 100 Th. $H_2\Theta$ lösen bei 19·5° 5·58 Th. Salz. Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert dieses Toluylendiamin keine chinonartigen Körper. — *Paraorthotoluylendiamin* $\Theta_7H_6(NH_2)_2$. Nitrirtes Paratoluidin wird mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnt, zur Trockne verdunstet und aus dem trocknen Rückstand die freie Base durch Destillation mit innig gemengtem Aetzkalk aus einer Verbrennungsröhre in blendend weifsen Schuppen erhalten. Es schmilzt bei 88·5°, siedet constant bei 265° und ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, leichter in siedendem löslich. Das *salzs. Salz* krystallisirt in langen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind, das *schwefels. Salz* $\Theta_7H_6(NH_2)_2 . H_2S\Theta_4 + 1^1/_2 H_2\Theta$ fällt aus der wässerigen Lösung durch Alkohol in Form blendend weifser perlmutterglänzender Schuppen. 100 Th. $H_2\Theta$ lösen bei 19·5° 9·29 Th. Salz. Die freie Base und deren Salze oxydiren sich an der Luft weit leichter als das Parametatoluylendiamin. — *Metaorthotoluylendiamin* wird wie die vorhergehende Base aus nitrirtem Metatoluidin dargestellt. Nach der Reduction krystallisirt aus der erkalteten Lösung das Zinnchlorürdoppelsalz $\Theta_7H_6(NH_2)_2 . 2\,HCl . SnCl_2$ in blafsgelben Tafeln und Blättern. Die aus diesem wie die vorhergehende abgeschiedene freie Base ist farblos, schmilzt gegen 80° und siedet constant bei 270°. Sie ist an der

(1) Vgl. diesen Bericht S. 449. — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 184; Bull. soc. chim. [2] 15, 249. — (3) Jahresber. f. 1861, 512.

Luft noch unbeständiger als das Paraorthotoluylendiamin und färbt sich selbst in trockenem Zustande sehr bald dunkelblau, weshalb auch der Schmelzpunkt sich nicht immer scharf bestimmen läfst. Das *schwefelsaure Salz* $C_7H_6(NH_2)_2 . H_2SO_4$ ist wasserfrei, pulverig und in kaltem Wasser wenig löslich. In heifsem Wasser ist es leichter löslich; aus der erkalteten Lösung wird das Salz erst durch Alkohol ausgefällt. 100 Th. $H_2O$ lösen bei 11·5° 0·84 Th. Salz.

Triamidoorcin. J. Stenhouse (1) hat durch Reduction von Trinitroorcin durch Natriumamalgam Triamidoorcin $C_7H_5(NH_2)_3O_2$ dargestellt. Die Reduction gelingt auch, ohschon nicht so schnell, durch Kochen mit Zinn und Salzsäure. Läfst man die durch Behandeln mit Natriumamalgam erhaltene Lösung an der Luft stehen, so absorbirt sie rasch Sauerstoff und nimmt eine prachtvoll blaue Farbe an, indem sich

Amidodiimidoorcin. *Amidodiimidoorcin* $C_7H_5(NH_2)(NH)_2O_2$ bildet. Durch Zusatz von Schwefelsäure zu dieser Lösung scheidet sich das *schwefels. Salz* der Base in dunkel purpurrothen, glänzenden Schuppen ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin sie nur wenig löslich sind, von grofser Schönheit erhalten werden können. Das auf gleiche Weise dargestellte *salzs. Salz* bildet dünne, seideartige, dunkelbraune Nadeln, die in Wasser leichter löslich sind als das schwefels. Salz. Das *salpeters. Salz* bildet purpurrothe Schuppen, die durch überschüssige Salpetersäure zersetzt werden. Das *oxals. Salz* krystallisirt in schwer löslichen purpurrothen Schuppen, das *pikrins.* bildet schwer lösliche irisirende grüne Nadeln oder Tafeln, das *essigs.* ist leichter löslich. Die *freie Base*, durch Behandlung des salzs. Salzes mit Ammoniak oder durch genaue Neutralisation der ursprünglichen blauen alkalischen Flüssigkeit erhalten, bildet undurchsichtige Nadeln mit grünem Glanz. Sie ist

(1) Chem. News 23, 292; Zeitschr. Chem. 1871, 411.

fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ammoniak, aber leicht in Natronlauge, mit schöner tiefblauer Farbe, die beim Kochen allmälig unter Freiwerden von Ammoniak verschwindet. — Salpetersäure wirkt leicht auf die Base ein und führt sie in eine Säure über, die krystallisirende Salze liefert. Amidodiimidoorcin.

H. Baumhauer (1) schlägt für die von Kekulé angegebene graphische Formel des Rosanilins eine etwas veränderte vor, nach welcher die Methylseitenketten eine solche Stellung erhalten, daſs die relative Stellung der Reste in den Toluidinmolekülen bei der Bildung des Rosanilins erhalten bleibt. Rosanilin.

In einem Artikel der Wiener Neuen Freien Presse war behauptet, daſs ein Dr. Jasznüger, früher Professor der Chemie an der Oesterreich-Ungarischen Theresia-Universität, schon im Jahre 1816 alle jetzt aus dem Anilin, Naphtalin, Anthrachinon und Phenol dargestellten Farbstoffe entdeckt habe. A. Bauer hat das Grundlose dieser Angabe in einem längeren Artikel nachgewiesen (2). Theerfarben, Entdeckung.

P. Rother (3) hat durch mehrtägiges Erhitzen von Naphtylamin und Eisessig zu gleichen Gewichten das *Acetnaphtalid* $C_{10}H_7 . NH . C_2H_3O$ dargestellt. Dasselbe ist unlöslich in kaltem, löslich in heiſsem Wasser, sowie in Alkohol. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in schönen Nadeln, die von beigemengtem Farbstoff blaſsroth sind. Durch Sublimation erhält man es in weiſsen, äuſserst zarten, locker in einander verwobenen Fäden, die den feinsten Seidenhaaren gleichen. Dieses sublimirte Acetnaphtalid schmilzt bei 159° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Concentrirte Salzsäure wirkt selbst beim Kochen nicht darauf ein, dagegen wird es durch längeres Kochen mit Kalilauge in seine Generatoren gespalten. Naphtylaminderivate.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 547. — (2) Laut einer Notiz in Chem. News **23**, 126. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 850.

Naphtylaminderivate. Durch Eintragen in kalte rauchende Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Wasser entsteht *Dinitroacetnaphtalid* $C_{10}H_5(NO_2)_2NH . C_2H_3O$ als krystallinische gelbe Verbindung. Es sublimirt in feinen grünen Nadeln, wird aber zum gröfsten Theil dabei zersetzt. Durch Eintröpfeln von 1 Mol. Brom zu 1 Mol. in Schwefelkohlenstoff suspendirtem Acetnaphtalid entsteht *Monobromacetnaphtalid* $C_{10}H_6Br . NH . C_2H_3O$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, langen, concentrisch gruppirten Nadeln, die bei 193° schmelzen. In kaltem und heifsem Wasser sind dieselben unlöslich. Durch Einwirkung einer Lösung von 3 Gewth. Kali in 2 Gewth. Wasser scheidet sich bei Siedehitze ein dunkelbraunes Oel ab, das beim Erkalten erstarrt. Es ist *Monobromnaphtylamin* $C_{10}H_6Br . NH_2$, welches aus Alkohol in zu grofsen Warzen zusammengefügten Nadeln von schmutzig brauner Farbe und höchst widerlichem Geruche krystallisirt. Es schmilzt bei 94° und verbindet sich mit Säuren zu Salzen, von denen das *salzs.* und das *schwefels.* durch sehr schöne Krystallform ausgezeichnet sind. Das aus dieser Verbindung durch Ueberführen in die Diazoverbindung und Zersetzen mit Alkohol erhaltene *Monobromnaphtalin* war identisch mit dem von Glaser (1) durch directe Bromirung des Naphtalins dargestellten isomeren Monobromnaphtalin. Diese Thatsache scheint Rother insofern von grofsem Interesse, als sie Ihm den Ausgangspunkt zu bieten scheint, die Constitution der isomeren Monobromsubstitutionsproducte des Naphtalins zu bestimmen.

Ch. Girard und G. Vogt (2) haben einige Phenylsubstitutionsproducte des Naphtylamins dargestellt. Erhitzt man in zugeschmolzener Röhre salzs. Naphtylamin mit Anilin 36 Stunden lang auf 280°, so geht folgende Reaction vor sich :

(1) Jahresber. f. 1865, 562. — (2) Compt. rend. 73, 627; J. pr. Chem. [2] 4, 286; Zeitschr. Chem. 1871, 468.



$$C_{10}H_7(NH_2) . HCl + C_6H_5(NH_2) = NH_4Cl + C_{10}H_7NH . C_6H_5.$$

Naphtylamin-derivate.

Um das *Phenylnaphtylamin* zu isoliren behandelt man mit concentrirter Salzsäure und dann mit heifsem Wasser. Das Wasser zersetzt den gröfsten Theil des salzs. Phenylnaphtylamins und löst die salzs. Verbindungen der übrigen Basen auf. Das als Oel abgeschiedene, beim Erkalten erstarrende Phenylnaphtylamin wird abfiltrirt, noch einmal unter alkalischem Wasser geschmolzen, von neuem abfiltrirt, auf Löschpapier getrocknet, und, um anhaftende ölige Substanzen zu entfernen, heftig abgeprefst. Dann krystallisirt man es aus Alkohol um. Es bildet nun kleine warzenförmige Krystallgruppen, welche bei 60° schmelzen und in Alkohol, Benzol und Aether löslich sind. Diese Lösungen sind dichroïtisch. Es siedet unzersetzt bei 315° unter einem Drucke von 528 mm Quecksilber. Die Lösung in Schwefelsäure ist farblos, fügt man aber eine Spur Salpetersäure hinzu, so nimmt sie eine grüne Färbung an, welche nach und nach in Blau übergeht. Die durch Einleiten von Salzsäure in eine Auflösung der Base in Benzol dargestellte *salzs.* Verbindung ist krystallinisch, weifs, löslich in absolutem Alkohol und zersetzt sich mit gewöhnlichem Alkohol theilweise, mit Wasser vollständig. Ebenso wie das Phenylnaphtylamin wird die dem Toluidin entsprechende Base, das *Kressylnaphtylamin,* erhalten. Dieselbe ist in reinem Zustande weifs und färbt sich schwach röthlich; sie krystallisirt in schönen Formen, löst sich in Alkohol, Aether und Benzol. Das Kressylnaphtylamin schmilzt bei 79° und siedet bei 290° unter einem Drucke von 528 mm Quecksilber. Die schwefels. Lösung färbt sich durch eine Spur Salpetersäure mahagonibraun, die salzs. Verbindung ist eben so unbeständig und wird eben so dargestellt, wie die der vorhergehenden Base, sie bildet jedoch viel gröfsere Krystalle.

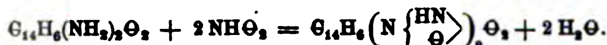
Stickstoffverbindungen des Anthrachinons.

R. Böttger und Th. Petersen (1) haben einige

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 226; J. pr. Chem. [2] 4, 324;

Stickstoffverbindungen des Anthrachinons.

Stickstoffverbindungen des Anthrachinons untersucht. Zur Ueberführung des Dinitroanthrachinons (1) in die Amidoverbindung, das schon früher beschriebene Anthracenorange (2), wendet man am besten Natriumsulfhydrat an. Das *Diamidoanthrachinon* schmilzt bei 236° (3) zu einer dunkelkirschrothen Flüssigkeit, mit grünlichem Oberflächenreflex nach dem Erkalten; schon unter dieser Temperatur sublimirt es in prächtigen granatrothen, oft federförmig vereinigten flachen Nadeln mit grünlichem Flächenschein. Beim Schmelzen mit ätzendem Alkali entsteht reichlich Alizarin. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische oder essigätherische Auflösung dieses Amides erfolgt alsbald die Ausscheidung eines zarten, bräunlich violetten, leicht veränderlichen und in etwas erhöhter Temperatur (68° beobachtet) unter starkem Aufblähen von voluminöser Kohle verpuffenden Azokörpers. Derselbe ist nach der Formel $C_{14}H_8N_4O_4$ zusammengesetzt. In Wasser und in Weingeist löst er sich leicht mit schön violetter Farbe, in Aether ist er unlöslich. Durch Kochen oder längeres Stehenlassen in der Kälte fällt aus der wässerigen oder alkoholischen Lösung ein braunes Zersetzungsproduct neben regenerirtem Diamid nieder. Böttger und Petersen glauben in dieser Verbindung die einwerthige Gruppe $N\left\{\begin{matrix}H\\NO\end{matrix}\right\rangle$ oder $N\left\{\begin{matrix}HN\\O\end{matrix}\right\rangle$ zweimal annehmen zu müssen und stellen ihre Bildung durch die Gleichungen dar:



$$C_{14}H_6(NH_2)_2O_2 + 2\,NHO_2 = C_{14}H_6\left(N\left\{\begin{matrix}HN\\O\end{matrix}\right\rangle\right)_2O_2 + 2\,H_2O.$$

Beim Einleiten eines kräftigen Stromes salpetriger Säure in die essigätherische Lösung des Diamids wurde einmal

Ann. Chem. Pharm. **160**, 145; Zeitschr. Chem. 1871, 445; N. Rep. Pharm. **20**, 272; Bull. soc. chim. [2] **15**, 316; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 302. — (1) Vgl. diesen Bericht S. 548. — (2) Jahresber. f. 1870, 774. — (3) Böttger hatte früher (Jahresber. f. 1870, 774) den Schmelzpunkt zu 225° angegeben.

ein harziger, schon beim Reiben explodirender Körper erhalten, der vielleicht *Tetraazoanthrachinonnitrit* war. — Durch Behandeln von Dinitroanthrachinon mit einem Ueberschufs von englischer Schwefelsäure (etwa 1 Th. auf 18 Th.) bei 200° wird ein schöner violettrother *Farbstoff* in grofser Menge gebildet (1). Stickstoffverbindungen des Anthrachinons.

C. Liebermann (2) hat ebenfalls die Einwirkung reducirender Mittel auf Dinitroanthrachinon studirt und ist im Allgemeinen zu ähnlichen Resultaten gelangt wie Böttger und Petersen. Er behauptet jedoch, dafs aus dem Diamidoanthrachinon durch Schmelzen mit Kali kein Alizarin entstehe. Böttger und Petersen (3) weisen dem gegenüber aber durch genaue Analysen, durch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und durch das Absorptionsspectrum nach, dafs der von Ihnen erhaltene Körper wirklich Alizarin war, ohne jedoch Liebermann (4) zufrieden zu stellen.

Die Untersuchungen von C. Graebe und H. Caro über Acridin sind schon im vorigen Jahresbericht S. 775 mitgetheilt (5). Acridin.



A. Strecker (6) hält die Ansicht, dafs die Azo- und Diazoverbindungen analoge Constitution : Azoverbindungen. Constitution der Azoverbindungen.

$$C_6H_5\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_5, \quad C_6H_5\text{-}N{=}N\text{-}NO_2$$

(1) Vgl. diesen Bericht S. 545. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 230; Zeitschr. Chem. 1871, 447; Bull. soc. chim. [2] **15**, 318. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 778; J. pr. Chem. [2] **4**, 336. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 779; vgl. J. pr. Chem. [2] **4**, 338. — (5) Der im vorigen Jahresbericht angegebenen Literatur ist noch hinzuzufügen : Zeitschr. Chem. 1871, 309; Chem. Centr. 1871, 489; Bull. soc. chim. [2] **16**, 161. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 784; Bull. soc. chim. [2] **16**, 316.

besitzen, des ganz verschiedenen Verhaltens dieser Verbindungen wegen für unwahrscheinlich und schlägt für die Diazokörper die Bindung —N— vor. Das eine Stickstoff-

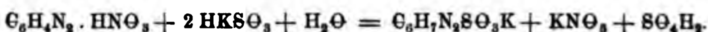


atom wäre darin also fünfwerthig, das andere dreiwerthig. Das salpetersaure *Diazobenzol* erhält dann die Formel $C_6H_5$—N—O . $NO_2$.



Diazoverbindungen gegen schwefligs. Alkalien.

A. Strecker (1) hat P. Römer veranlafst, das Verhalten einiger Diazoverbindungen gegen schwefligs. Alkalien zu studiren. Durch Auflösen von salpeters. *Diazobenzol* in einer Auflösung von saurem schwefligs. Kali wurden durch Verdampfen und Umkrystallisiren farblose, glänzende, dünne Krystallschuppen eines *Kalisalzes* erhalten, welches nach der Formel $C_6H_7N_2SO_3K + H_2O$ zusammengesetzt war. Das Krystallwasser entwich bei 120°. Die Entstehung dieses Salzes erklärt sich nach folgender Gleichung :



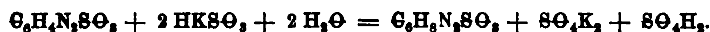
$$C_6H_4N_2 . HNO_3 + 2\,HKSO_3 + H_2O = C_6H_7N_2SO_3K + KNO_3 + SO_4H_2.$$

In kaltem Wasser ist das Salz schwer löslich, in Weingeist so gut wie unlöslich. Beim Erhitzen verglimmt es, ohne zu verpuffen. Beim Glühen mit Natronkalk entweicht weder Ammoniak, noch Anilin. Durch Kochen mit Salpetersäure tritt der Schwefel als Schwefelsäure aus, ist also nicht direct an den Kohlenstoff gebunden. Auch das Baryt- und Silbersalz wurde dargestellt. Aus *Diazobenzolsulfonsäure* wurde ebenfalls durch saures schwefligs. Kali ein neues Kalisalz erhalten. Man kocht dasselbe zur Zerstörung von überschüssigem schwefligs. Alkali mit Salzsäure und krystallisirt zweimal aus Wasser oder verdünntem Weingeist um. Man erhält so farblose, stark glänzende

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 784; Bull. soc. chim. [2] **16**, 316; Zeitschr. Chem. 1871, 481.

Nadeln oder Blättchen, die kein Krystallwasser enthalten. Sie lösen sich schwer in kaltem, reichlich in kochendem Wasser, wenig in Weingeist. Sie reagiren sauer und lösen sich in kohlens. Alkalien unter Entwickelung von Kohlensäure. Die Analyse führte zu der Formel $C_6H_8N_2SO_3$ :

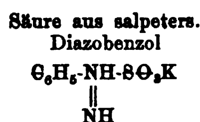
Diazoverbindungen gegen schwefligs. Alkalien.



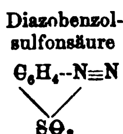
$$C_6H_4N_2SO_3 + 2\,HKSO_3 + 2\,H_2O = C_6H_8N_2SO_3 + SO_4K_2 + SO_4H_2.$$

Beim Kochen mit Salpetersäure tritt der Schwefel nicht als Schwefelsäure aus. Beim Erhitzen mit Natronkalk wird nur die Hälfte des darin enthaltenen Stickstoffs als Anilin (oder Ammoniak) erhalten. Dem Baryt- und Bleisalz kommen die Formeln $(C_6H_7N_2SO_3)_2Ba + 5\,H_2O$ und $(C_6H_7N_2SO_3)Pb + 2\,H_2O$ zu. Die Lösung der Säure reducirt Silber- und Quecksilberlösungen. Die Salze sind den Salzen der Säure aus salpeters. Diazobenzol isomer, enthalten aber den Schwefel inniger gebunden. Strecker giebt diesen Verbindungen folgende Constitutionsformeln (1):

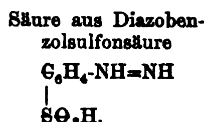
Säure aus salpeters. Diazobenzol




Diazobenzolsulfonsäure




Säure aus Diazobenzolsulfonsäure




Azoverbindungen des Resorcins.

P. Weselsky (2) hat die Azoverbindungen des Resorcins studirt. Dieselben sind meistens sehr schöne Farbstoffe und stehen mit den von Baeyer aus Pyrogallussäure erhaltenen Farbstoffen in nahem Zusammenhang. Das *Diazoresorcin* $C_{18}H_{12}N_2O_6$ entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcin. Es bildet braune körnige Krystalle mit grünem Metallglanz, welche wenig in Wasser, etwas leichter in Alkohol und Essigsäure löslich sind. Die Lösungen sind dunkelkirschroth. Alkalische Flüssigkeiten lösen Diazoresorcin sehr leicht mit prachtvollster blauvioletter

(1) Vgl. unten S. 721. — (2) Vorl. Mittheil. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 32; Bull. soc. chim. [2] **15**, 103; ausführl. Mittheil. Ann. Chem. Pharm. **162**, 273; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 613; Zeitschr. Chem. 1871, 600; Bull. soc. chim. [2] **16**, 186.

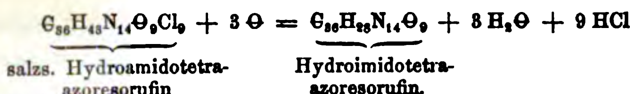
Azoverbindungen des Resorcins.

Farbe. Durch concentrirte Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure geht das Diazoresorcin in *Diazoresorufin* $C_{36}H_{18}N_4O_9$ über. Dieses bildet ein braunrothes Pulver, welches aus seiner Lösung in concentrirter Salzsäure in Form kleiner dunkelrother glänzender Körner krystallisirt. In Wasser, Alkohol und Aether ist es fast unlöslich, von concentrirter Schwefelsäure wird es mit carmoisinrother Farbe gelöst, daraus durch Wasser aber wieder flockig gefällt. Sehr leicht löslich in Alkalien zu carmoisinrother Flüssigkeit, die in der Verdünnung eine wundervoll zinnoberrothe Fluorescenz zeigt. Diazoresorufin oder Diazoresorcin mit Zinn und Salzsäure erwärmt liefert salzs. *Hydrodiazoresorufin* $C_{36}H_{18}N_4O_9 . H_{12} + 3\,HCl$ als meergrüne silberglänzende Blättchen oder lichtgrüne Nadeln. Diese Verbindung löst sich in siedendem Wasser mit smaragdgrüner Farbe und ist auch in Aether und Alkohol löslich. Beim Liegen an der Luft nehmen die Krystalle allmälig die Farbe und den Kupferglanz des sublimirten Indigo's an. Durch oxydirende Mittel (Eisenchlorid, Chlorkalk, übermangans. Kali), sowie durch Erwärmen in einem Luftstrom werden sie wieder in Diazoresorufin zurückverwandelt. Letzteres kann sich mit dem salzs. Hydroderivat zu einer Doppelverbindung, welche in dunkel bouteillengrünen glänzenden Nadeln krystallisirt, verbinden. — Wird Diazoresorcin mit Acetylchlorid in verschlossenen Röhren bis auf 100° erwärmt, so entsteht neben einer Acetylverbindung salzs. *Dehydrodiazoresorcin* $C_{18}H_{13}N_2Cl_3O_5 = C_{18}H_{12}N_2O_6 - H_2O + 3\,HCl$. Dasselbe bildet gelbe, musivgoldähnliche Blättchen, welche in Alkokol mit strohgelber Farbe löslich, unlöslich in Wasser sind. Verwandelt sich durch kalte Salpetersäure in einen ziegelrothen flockigen Körper. Durch warme Salpetersäure werden aus der letzten Verbindung purpurrothe Krystallblättchen erhalten, die sich in Alkohol und Aether sehr leicht mit einer überraschenden zinnoberrothen Fluorescenz lösen. In ammoniakalischer Lösung läſst sich diese auch auf Seide übertragen. Die Formeln dieser letzteren Verbindungen

sind noch zu ermitteln. Das *Acetyldiazoresorcin* war bisher nur in Form eines bernstein- oder honiggelben Harzes zu erhalten. Schon die Existenz desselben beweist aber, dafs das Diazoresorcin noch Hydroxylgruppen enthält. — Durch weiteres Einwirken der salpetrigen Säure auf Diazoresorcin entstehen Derivate des *Tetraazoresorcins* $C_{18}H_6N_4O_6$. Das *salpeters. Salz* $C_{18}H_6N_4O_6 + 3NO_3$ bildet schön ausgebildete granatrothe Nadeln von grofsem Glanze und lebhaft metallischem Reflex. In Wasser und Aether, am leichtesten aber in Alkohol löslich; die Lösungen sind von reinster indigoblauer Farbe. Das *salpeters. Tetraazoresorufin* $C_{36}H_6N_8O_9 + 6NO_3$, auf dieselbe Weise wie die vorhergehende Verbindung aus Diazoresorufin dargestellt, enthält noch Krystallwasser und hat das Aussehen des übermangans. Kali's. Nach dem Trocknen ist das Salz ziegelroth und glanzlos. Zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser, besonders leicht mit Alkalien, wobei dunkelbraune Lösungen entstehen, die auf Säurezusatz humusartige Flocken fallen lassen. *Salpeters. Dihydrotetraazoresorufin* $C_{18}H_6N_4O_6.H_2 + 3NO_3$. Erstes Product der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf salpeters. Tetraazoresorufin. Braunrothes Pulver, aus der kirschrothen alkoholischen Lösung in kleinen Nadeln krystallisirend. Geht mit verdünnten Oxydationsmitteln leicht wieder in die Verbindung zurück, aus der sie entstanden ist. Wird von Alkalien eben so zersetzt wie diese. *Salzs. Hydroamidotetraazoresorufin* $C_{36}H_{48}N_{14}Cl_9O_9$. Endproduct der Einwirkung von Zinn- und Salzsäure auf alle vorher beschriebenen Tetraazoverbindungen. Farblose lange Nadeln, werden beim Liegen an der Luft rosenroth und ebenso färbt sich ihre bräunliche wässerige Lösung. Eine ammoniakalische Lösung wird, wenn man Luft durch sie aspirirt, braun, während sich grüne Krystalle mit cantharidenartigem Reflex reichlich in ihr bilden. Dieselben bestehen aus Hydroimidotetraazoresorufin $C_{36}H_{28}N_{14}O_9$ :

Azoverbindungen des Resorcins.

Azoverbindungen des Resorcins.



$$\underbrace{\Theta_{36}H_{43}N_{14}\Theta_{9}Cl_{9}}_{\text{salzs. Hydroamidotetraazoresorufin}} + 3\,\Theta = \underbrace{\Theta_{36}H_{28}N_{14}\Theta_{9}}_{\text{Hydroimidotetraazoresorufin.}} + 8\,H_2\Theta + 9\,HCl$$

In Bezug auf die ziemlich viel Raum einnehmenden Structurformeln, welche Weselsky für diese Verbindungen aufstellt, müssen wir auf die Abhandlung verweisen. — Aus den ätherischen Mutterlaugen, welche man bei der Darstellung des Diazoresorcins erhält, läfst sich nach dem Abdestilliren des Aethers *Mononitroresorcin* abscheiden. Dasselbe krystallisirt in strohgelben, äufserst dünnen, haarförmigen, zu knolligen Drusen verwachsenen Fäden und bildet drei Reihen von Salzen. Es soll später ausführlich beschrieben werden.

---

Amide. Amidhaltige Körper gegen unterbromigs. Natron.

G. Hüfner (1) hat die von Knop (2) zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes angewandte Lösung von unterbromigs. Natron auf verschiedene amidhaltige Körper einwirken lassen. Schon Knop und Wolf (3) hatten angegeben, dafs Harnsäure mit unterchloriger Säure behandelt nicht allen, sondern nur etwas mehr als $^1/_3$ ihres Stickstoffgehalts fahren läfst, und Knop fand, dafs aus Hippursäure durch seine Lauge bei gewöhnlicher Temperatur gar kein Stickstoff entbunden würde. Hüfner hat nun beobachtet, dafs durch unterbromigs. Natron aus keiner der bekannten Amidosäuren Glycocoll, Leucin, Hippursäure, Amidobenzoësäure, Tyrosin, Taurin, Stickstoff entwickelt wird, während Oxamid ganz wie Harnstoff sämmtlichen Stickstoff fahren läfst. Keine Entwickelung trat auch bei Acetamid, Benzamid, Salicylamid, Asparagin,

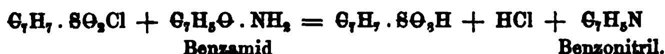
(1) J. pr. Chem. [2] **3**, 17. — (2) Jahresber. f. 1870, 949. — (3) In der Jahresber. f. 1860, 631 citirten Abhandlung.

Anilin, Coniin, Nicotin ein. Harnsäure entwickelte bei längerem Zusammenstehen mit der Lauge beinahe die Hälfte Kreatin $^2/_3$, Guanin $^1/_5$ bis $^2/_5$, Caffeïn weniger als $^1/_4$ seines Gesammtstickstoffgehaltes und auch Cyanamid viel weniger als die in ihm enthaltene Menge Stickstoff. Hüfner zieht hieraus die allgemeinen Schlüsse : 1) Das Amid sitzt fester, wenn es mit einem Kohlenwasserstoffe, als wenn es mit einem Carboxylmoleküle unmittelbar verbunden ist. 2) Die Verbindung zwischen Amid und Carboxyl ist dann am lockersten, wenn gleichzeitig zwei Amide mit demselben Carboxyl vereinigt sind (bezieht sich zunächst nur auf den Harnstoff selbst). — Die Gegenwart von Cyan in 1 Mol. erschwert die Oxydation gleichzeitig anwesender Amide. 3) Auch die gleichzeitige Anlagerung eines Kohlenwasserstoffs an dasselbe Carboxyl vermag die Oxydation des Amidwasserstoffs in gleichem Molekül zu verhindern. — Auch entwickelt Er, hierauf gestützt, neue Formeln für Harnsäure, Sarkin, Xanthin, Guanin, Theobromin und Caffeïn, indem Er diese Verbindungen von dem Typus Harnstoff ableitet.

Amidhaltige Körper gegen unterbromigs. Natron.

Anna Wolkow (1) theilt mit, dafs beim Erhitzen von $\beta$-Toluolsulfosäurechlorid mit *Benzamid*, *Zimmtsäureamid* und *Acetamid* neben $\beta$-Toluolsulfosäure und Salzsäure die entsprechenden Nitrile gebildet werden, z. B. :

Amide gegen $\beta$-Toluolsulfosäurechlorid.



$$C_7H_7 . SO_2Cl + \underset{\text{Benzamid}}{C_7H_5O . NH_2} = C_7H_7 . SO_3H + HCl + \underset{\text{Benzonitril.}}{C_7H_5N}$$

B. Credner (2) hat Salicylaldehyd mit Acetamid erhitzt; bei 188° findet plötzlich Einwirkung statt und man erhält einen braunen harzartigen Körper (Credner wandte 1 Mol. Aldehyd auf $^1/_2$ Mol., auf 1 Mol. und auf 2 Mol. Acetamid an). Der harzartige Körper ist in heifsem Alkohol nur wenig löslich, das Gelöste scheidet sich beim Erkalten

Acetamid gegen Salicylaldehyd.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 421. — (2) Zeitschr. Chem. 1870, 80; Bull. soc. chim. [2] 13, 458.

als canariengelber Niederschlag aus, der in Alkohol jetzt ganz unlöslich ist. — Aehnliche Resultate wurden mit Benzamid erhalten.

Chlor- und Jodacetamid.

N. Menschutkin und M. Jermolajew (1) haben Chlor- und Jodacetamid untersucht. Zur Darstellung des *Monochloracetamids* vermischt man vorsichtig 1 Vol. reinen Chloressigäther (2) mit $2^1/_2$ Vol. concentrirtem $NH_3$, ohne das Gemenge zu schütteln, indem man sonst ein braunes Product erhält. Nach 24 Stunden ist die Aetherschicht in eine feste Krystallmasse verwandelt, welche durch Umkrystallisiren aus der *geringsten* Menge kochenden Wassers gereinigt wird. Die reine Verbindung $G_2H_2ClΘ . NH_2$ krystallisirt in dicken Prismen, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, namentlich in der Siedehitze, schmilzt bei 119·5° und erstarrt gegen 116°. Sie läfst sich sublimiren und destillirt in kleinen Mengen, wie es scheint, unzersetzt über. Alkalien und Barytwasser entwickeln beim Erwärmen leicht Ammoniak. Die *Quecksilberverbindung* $(G_2H_2ClΘ . HN)_2Hg$ entsteht beim Einschütten von gefälltem Quecksilberoxyd in eine wässerige Lösung des Chloracetamids. Lange dünne Nadeln, die in siedendem Wasser schwer, in kaltem gar nicht löslich sind. Zersetzt sich bei 170° unter heftiger Reaction, indem Chloracetamid überdestillirt und Quecksilber und Kohle zurückbleiben. Die Silberverbindung konnte wegen ihrer geringen Beständigkeit nicht erhalten werden. Das *Jodacetamid* entsteht durch Behandeln einer alkoholischen Lösung des Chloramids mit JK. Es krystallisirt in farblosen, undurchsichtigen Prismen, die beim Erhitzen schmelzen, gelb werden und sich unter Entwickelung von Joddämpfen zersetzen.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 5. — (2) Chloressigäther wird am besten durch Destillation einer mit HCl gesättigten Lösung von Chloressigsäure in Weingeist aus dem Wasserbade erhalten. Sowie der Rückstand sich in zwei Schichten getheilt, hebt man den Aether ab. Er siedet bei 142 bis 147°, doch gingen die letzten Antheile bei 150° über.

A. Geuther (1) hat die beiden durch Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf Aethyldiacetsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden Amide untersucht. Das in Wasser *lösliche* Amid $C_8H_{11}NO_2$ entsteht unter Zutritt von 1 Mol. Ammoniak und Austritt von 1 Mol. Alkohol, das in Wasser *unlösliche* $C_8H_{15}NO_2$ unter Zutritt von 1 Mol. Ammoniak und Austritt von 1 Mol. Wasser. Das erstere kann also als Amid der Aethyldiacetsäure, das letztere als Amid der Diäthyldiacetsäure oder als Aethylamid der Aethyldiacetsäure angesehen werden. Die Beobachtung, dafs das unlösliche Amid in schlecht geschlossenen Gefäfsen sich unter Ammoniakentwickelung verflüssigt, führte auf den Gedanken, dafs dasselbe durch Wasser oder leichter durch Säuren wieder in Ammoniak und Aethyldiacetsäureäther zerfalle. Der Versuch bestätigte diese Ansicht. 2 g des Amids wurden mit verdünnter Salzsäure in einem verschliefsbaren Cylinder einen Tag lang öfters durchgeschüttelt. Es wurden dann 1·5 g Aethyldiacetsäureäther und 0·7 g Salmiak erhalten, welche Zahlen der Gleichung :

**Aethyldiacetsäureamid und Diäthyldiacetsäureamid.**



$$C_8H_{15}NO_2 + OH_2 + HCl = C_8H_{14}O_3 + NH_4Cl$$

entsprechen. Geuther zieht hieraus den Schlufs, dafs das unlösliche Amid nicht als das Aethylamid der Aethyldiacetsäure, sondern als das Amid der Diäthyldiacetsäure aufzufassen ist. — Durch längeres Erhitzen des unlöslichen Amids mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr, zuerst im Wasserbade, dann im Luftbade bis 130° zerfiel es in Alkohol, Aethylaceton, Kohlensäure, Ammoniak und das Amid der Aethyldiacetsäure, wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen :



$$C_8H_{15}NO_2 + OH_2 = C_6H_{11}NO_2 + C_2H_6O$$



$$C_6H_{11}NO_2 + OH_2 = C_5H_{10}O + CO_2 + NH_3.$$

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Nat. **6**, 575; J. pr. Chem. [2] **3**, 450; Zeitschr. Chem. 1871, 287; Chem. Centr. 1871, 569; Bull. soc. chim. [2] **16**, 107; Chem. Soc. J. [2] **9**, 816.

Dafs eine solche Zersetzung des löslichen Amids in der That statt hat, wurde durch directe Versuche bewiesen. Durch Einwirkung von concentrirtem wässerigem Ammoniak in der Wärme auf Aethyldiacetsäureäther entstand neben Aethylaceton und Aethyldiacetsäureamid auch Diäthyldiacetsäureäther :



$$2\,C_8H_{14}O_3 + NH_3 = C_{10}H_{18}O_3 + C_6H_{11}NO_2 + OH_2.$$

Letztere Verbindung bildet sich auch, in freilich sehr geringer Menge, bei dem vorhergehenden Versuche, Einwirkung des Wassers in der Wärme auf das unlösliche Amid :



$$2\,C_8H_{15}NO_2 + OH_2 = C_{10}H_{18}O_3 + C_6H_{11}NO_2 + NH_3.$$

**Propionamid und -anilid.** F. Sestini (1) beschreibt das Propionamid und Propionanilid. Die erste Verbindung läfst sich nicht durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorpropionyl darstellen, sehr leicht aber durch die von wässerigem Ammoniak auf Aethylpropionat. Das *Propionamid* bildet zerfliefsliche, in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliche Krystalle, schmilzt bei 75 bis 76° und läfst sich theilweise sublimiren. In einer ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt entsteht die Verbindung $(C_3H_5O . NH_2)_2HCl$, mit Quecksilberoxyd in wässeriger Lösung Krystalle von $(C_3H_5O)_2HgH_2N_2$. Das *neutrale propions. Ammoniak* geht schon beim Stehen einer concentrirten Lösung über Schwefelsäure, oder schneller beim Erhitzen auf 130 bis 150° in das *saure Salz* über. Dasselbe krystallisirt in sechsseitigen Blättchen, schmilzt bei 45° und ist in Wasser wie in Alkohol löslich. — Das *Propionanilid* wurde durch Eintropfen von Chlorpropionyl in Anilin dargestellt. Es bildet perlmutterglänzende Blättchen, die bei 92° schmelzen und theilweise sublimirt werden können. Es löst sich leicht in Alkohol und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 414; Zeitschr. Chem. 1871, 34; Bull. soc. chim. [2] 15, 228.

Aether, auch in Wasser, in heifsem aber vielmehr als in kaltem; durch starke Säuren wie durch Alkalien wird es zerlegt.

Für die Zersetzung des Harnstoffs durch salpetrige Säure liegen zwei Umsetzungsgleichungen vor; während nach den meisten Lehrbüchern die Reaction nach der Gleichung: Harnstoff gegen salpetrige Säure.



$$\mathrm{CH_4N_2O + N_2O_3 = CO_2 + N_4 + 2\,H_2O} \qquad \text{(I)}$$

verläuft, ist schon vor Jahren von Wöhler und Liebig die Umsetzungsgleichung:



$$\mathrm{2\,(CH_4N_2O) + N_2O_3 = (NH_4)_2CO_3 + N_4 + CO_2} \qquad \text{(II)}$$

aufgestellt. A. Claus (1) hat nun gefunden, dafs Gleichung (II) vor sich geht, wenn man zu einer Harnstofflösung in der Kälte salpetrige Säure setzt, so dafs 1 Mol. der letzteren genau auf 2 Mol. Harnstoff kommt, und erwärmt. Trägt man aber in die heifse Harnstofflösung allmälig salpetrige Säure ein, so wird Gleichung (I) realisirt. Es rührt diefs daher, dafs, wie schon Wöhler und Liebig fanden, 2 Mol. Harnstoff und 1 Mol. salpetrige Säure sich in der Kälte zu Cyansäure und salpetrigs. Ammoniak umsetzen und dafs beim Erwärmen das salpetrigs. Ammoniak in Stickstoff und Wasser, die Cyansäure mit Wasser in kohlens. Ammoniak und Kohlensäure zerfällt. Setzt man aber die salpetrige Säure allmälig zu, so wird durch diese das gebildete kohlens. Ammoniak in Stickgas, Kohlensäure und Wasser zersetzt. Auch beim Zusatz der äquivalenten Menge einer stärkeren Säure wird Gleichung (II) realisirt, indem sich dann das Ammoniaksalz dieser Säure bildet. Die Angabe von Ludwig und Kromeyer (2) über die Millon-Neubauer'sche Reaction, wonach dieselbe immer nur $^2/_3$ des Stickstoffgehaltes aus Harnstoff und salpetriger Säure als freies Stickgas ent-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 140; Bull. soc. chim. [2] 15, 200. — (2) Jahresber. f. 1859, 618.

wickeln und $^1/_3$ Ammoniak liefern soll, ist hiernach zu berichtigen, wenigstens zu modificiren.

Substituirte Harnstoffe.

Nach A. Cannizzaro (1) entsteht bei der Einwirkung von Chlorbenzyl auf cyans. Kali neben Dibenzylharnstoff auch *Monobenzylharnstoff*. Derselbe läfst sich auch (und zwar leicht) durch Erhitzen von Chlorbenzyl mit Harnstoff und Alkohol und Ausziehen mit Wasser (in welchem gleichzeitig gebildeter Dibenzylharnstoff unlöslich) darstellen. Er bildet lange, weifse Krystallnadeln, die in Wasser, Alkohol, Aether ziemlich löslich sind und bei 147 bis 147·5° schmelzen. Auf 200° erhitzt giebt er Ammoniak ab und es sublimiren Krystalle von Dibenzylharnstoff.

Nach G. Campisi und D. Amato (2) entsteht durch Erhitzen von salpeters. Harnstoff mit Benzylalkohol auf 100° *Dibenzylharnstoff* und Benzaldehyd, beim Erhitzen auf 130 bis 140° aber *carbamins. Benzyl* nebst wenig einer krystallinischen, bei 151 bis 152·5° schmelzenden, nicht näher untersuchten Substanz.

Substituirte Sulfoharnstoffe

A. Arzruni (3) hat aus Amidobenzoësäure einen Sulfoharnstoff dargestellt. Schwefels. Amidobenzoësäure wird in einer Schale auf dem Wasserbade mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser übergossen und die Flüssigkeit mit der äquivalenten Menge Sulfocyankalium (in Krystallen) versetzt. Es tritt alsbald vollkommene Lösung ein, indem sich leicht lösliches Sulfocyanat der Amidobenzoësäure bildet. Um eine krystallinische Ausscheidung zu erhalten (welche grofsentheils aus Kaliumsulfat besteht), mufs sehr stark eingedampft werden. Man bringt dann auf dem Wasserbade zur Trockne, zieht mit Alkohol aus, dampft zur Trockne ein und krystallisirt den nunmehr in den Sulfoharnstoff umgewandelten Rückstand einigemal aus

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 412 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1871, 41; Bull. soc. chim. [2] **16**, 133. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 412; Gazz. chim. ital. 1871, 39; Bull. soc. chim. [2] **16**, 134. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 406; Zeitschr. Chem. 1871, 597.

siedendem Wasser um. Dieser Körper, welchem der Name *Monoxybenzoylsulfoharnstoff* $C_8H_8N_2O_2S = \left.\begin{matrix}CS\\C_7H_5O_2\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$ zukommen würde, ist in kaltem Wasser oder Alkohol fast unlöslich, in den siedenden Lösungsmitteln aber leicht löslich. In der heifsen wässerigen Lösung entstehen durch Baryum- und Calciumchlorid, durch Silber- und Bleinitrat weifse Niederschläge. Eisenchlorid bewirkt einen schönen braunrothen Niederschlag. Durch Silbernitrat und Bleinitrat in Gegenwart von Alkalien, oder durch Silberoxyd und Quecksilberoxyd wird der Sulfoharnstoff entschwefelt, indem wahrscheinlich der sauerstoffhaltige Harnstoff der Oxybenzoësäure entsteht.

Substituirte Sulfoharnstoffe.

E. Girard (1) hat zur Untersuchung von Derivaten des Pseudotoluidins den Schwefelharnstoff desselben $CS(NH.C_7H_7)_2$ dargestellt, indem Er Pseudotoluidin mit Schwefelkohlenstoff in weingeistiger Lösung so lange auf dem Wasserbade erwärmte, bis die Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufhörte. Schon während der Reaction, hauptsächlich aber nach dem Erkalten, scheidet sich das *Sulfocarbopseudotoluidin* aus; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol stellt es weifse wollige Nadeln dar, die äufserst leicht löslich sind in Alkohol und Aether und bei 165° (uncorr.) schmelzen.

Sulfoharnstoff des Pseudotoluidins.

J. E. Reynolds (2) hat durch Einwirkung von Sulfoharnstoff auf nahezu wasserfreien Aldehyd beim Erhitzen in einer hermetisch geschlossenen Flasche eine Verbindung von der Zusammensetzung $CS\begin{matrix}N.C_2H_4\\NH_2\end{matrix}$ erhalten. Dieselbe ist wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heifsem Alkohol. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich in Aldehyd, Schwefel-

Sulfoharnstoff gegen Aldehyd.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 985 (Corresp.). — (2) Chem. News 24, 87; Zeitschr. Chem. 1871, 325; Bull. soc. chim. [2] 16, 265.

harnstoff und etwas Sulfocyanammonium. Verdünnte Säuren und Alkalien wirken in derselben Weise. Die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Platin- und Goldverbindungen sind nicht näher beschrieben. Durch Einwirkung von Aldehyd auf gewöhnlichen Harnstoff entstand die schon von Schiff (1) erhaltene Verbindung $CO{N.C_2H_4 \atop NH_2}$. Versuche, die beiden anderen Wasserstoffatome im Harnstoff zu ersetzen, ergaben kein Resultat.

Sulfoharnstoffe gegen salpetrige Säure.

Nach A. Claus (2) zersetzt sich *Diphenylsulfoharnstoff* durch mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol in Phenylsenföl und Triphenylguanidin, unter Abscheidung von genau der Hälfte des Schwefelgehaltes des in die Reaction eingeführten Harnstoffs. Das entwickelte Gas besteht der Hauptsache nach aus Stickoxyd. Die Reaction läfst sich durch die Gleichung :



$$2\,C_{13}H_{12}N_2S + N_2O_3 = C_{19}H_{17}N_3 + C_6H_5.CNS + S + H_2O + 2\,(NO)$$

ausdrücken. Die Einwirkung der salpetrigen Säure ist also analog der des Chlorschwefels. Durch Einwirkung des mit salpetriger Säure gesättigsten Alkohols auf *Sulfoharnstoff* entsteht unter Stickoxydentwickelung eine fadig gallertartige Masse, die sich bald in ein weifses Pulver verwandelt. Dann entwickelt sich Stickgas, es verschwindet das weifse Pulver und es entsteht gelbe pulverförmige Ausscheidung, die wie Pseudoschwefelcyan aussieht, aber ein Gemenge verschiedener Körper zu sein scheint. Die Einwirkung auf Schwefelcyanammonium ist eine analoge. Mit salpetriger Säure gesättigter Alkohol hatte auf gewöhnlichen Harnstoff keine Wirkung.

Biuret.

Nach A. W. Hofmann (3) stellt man Biuret zweckmäfsig so dar, dafs man Harnstoff im Oelbad einige Zeit

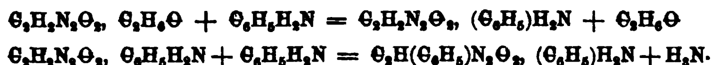
(1) Ann. Chem. Pharm. **151**, 206. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber 1871, 143; Bull. soc. chim. [2] **15**, 201. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 262; Berl. Acad. Ber. 1871, 139; Zeitschr. Chem. 1871, 461; Bull. soc. chim. [2] **15**, 197.

auf 150 bis 160⁰ erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich in Folge von Cyanursäurebildung nicht mehr vollständig löst und die Masse dann mit Wasser auskocht. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißsem Wasser, zuletzt aus verdünntem Ammoniak, wird das ausgeschiedene Biuret vollständig rein erhalten (1). 100 Th. desselben brauchen bei 0⁰ 8025 Th., bei 15⁰ 6493 Th., bei 106⁰ (Siedepunkt der gesättigten Lösung) 222 Th. Wasser zur Lösung. Sobald es vollkommen rein, krystallisirt es in langen wohlausgebildeten Nadeln. Biuret entsteht auch durch Erhitzen von Allophansäure-Aethyläther in geschlossenen Röhren mit wässerigem Ammoniak auf 100⁰ : Biuret.



$$C_2H_2N_2O_2,\ C_2H_6O + H_3N = C_2H_2N_2O_2,\ H_3N + C_2H_6O.$$

Beim Erkalten der Röhre krystallisirt alsbald das Biuret in zolllangen, schneeweißsen, prächtigen Nadeln aus. Es schmilzt bei 190⁰. Dieses Biuret, das aus Harnstoff und das von Baeyer (2) aus Tribromacetylharnstoff erhaltene sind *identisch*, nicht isomer. Auf die Abweichungen in dem Schmelzpunkt ist nicht viel Gewicht zu legen, da der Schmelzpunkt mit der Zersetzungstemperatur fast zusammenfällt. Alle diese Biurete enthalten 1 Mol. $H_2O$, welches bei 110⁰ entweicht. Durch *Einwirkung von Anilin auf den Allophansäureäthyläther* sowie durch *Einwirkung des Anilins auf Biuret* entsteht *α-diphenylirtes Biuret*. Das in erster Instanz gebildete monophenylirte Biuret nahm durch Eintausch von Anilin gegen Ammoniak noch ein Phenyl auf :

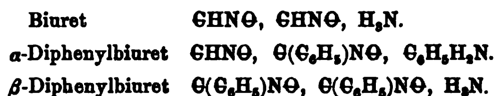


$$C_2H_2N_2O_2,\ C_2H_6O + C_6H_5H_2N = C_2H_2N_2O_2,\ (C_6H_5)H_2N + C_2H_6O$$
$$C_2H_2N_2O_2,\ C_6H_5H_2N + C_6H_5H_2N = C_2H(C_6H_5)N_2O_2,\ (C_6H_5)H_2N + H_3N.$$

Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhaltene Substanz schmilzt bei 210⁰. Sie ist mit dem aus Phenyldicyanat

(2) Vgl. Wiedemann, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 856. — (2) Jahresber. f. 1864, 636.

Biuret. entstehenden β-Diphenylbiuret isomer, nicht identisch. Theoretisch sind zwei Isomere möglich :



| | |
|---|---|
| Biuret | $CHNO$, $CHNO$, $H_3N$. |
| α-Diphenylbiuret | $CHNO$, $C(C_6H_5)NO$, $C_6H_5H_2N$. |
| β-Diphenylbiuret | $C(C_6H_5)NO$, $C(C_6H_5)NO$, $H_3N$. |

Die verschiedene Structur dieser Verbindungen durch Einwirkung von Ammoniak festzustellen ist deshalb nicht möglich, weil bei der hohen Temperatur, bei welcher überhaupt Zersetzung stattfindet, Kohlensäure, Ammoniak und Anilin entstehen. Längere Zeit mit einem Ueberschufs von Anilin erhitzt, entstand aus beiden unter Ammoniakentwickelung Diphenylharnstoff. Durch Ueberleiten von trockener Salzsäure über die Diphenylbiurete bildete sich bei dem α-Diphenylbiuret Phenylcyanat und Anilin, bei dem β-Diphenylbiuret Phenylcyanat und Ammoniak, wodurch die angenommene Structur bestätigt wird. Durch Einwirkung des *Aethylamins* auf den *Allophansäureäthyläther* bei 160° bildete sich Urethan, Kohlensäure und Ammoniak, offenbar entstanden nicht durch Einwirkung des Aethylamins, sondern des Wassers, welches 1 Mol. Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak verwandelt hatte. Mit Wasser auf 160° erhitzt erleidet der Allophansäureäther in der That dieselbe Metamorphose. — Durch Kochen einer Mischung von 1 Th. Harnstoff und 2 Th. Amylalkohol am Rückflufskühler bildete sich unter Entwickelung von Ammoniak *Allophansäureamyläther*, der schon früher von Schlieper (1) bei Behandlung des Amylalkohols mit Cyansäure erhalten wurde. Diese Verbindung schmilzt bei 162° und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen in Cyansäure und Amylalkohol. Sie ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Wasser, löslich gleichfalls in Alkohol. Neben Allophansäureamyläther wurde bei der obigen Reaction noch das früher schon von Medlock (2)

(1) Ann. Chem. Pharm. 59, 23. — (2) Jahresber. f. 1849, 428.

Biuret.

durch Einwirken des Ammoniaks auf Amylchlorocarbonat dargestellte *Amylurethan* $G_6H_{13}N\Theta_2 = GHN\Theta, G_5H_{12}\Theta$ erhalten. Man kann annehmen, daſs es das erste Product der Einwirkung des Amylalkohols auf Harnstoff ist und erst durch Einwirkung auf ein zweites Harnstoffmolekül in Allophanat übergeht, oder es kann sich zuerst Allophanat bilden, welches ein zweites Alkoholmolekül fixirend in Urethan übergeht. In der That wurde durch Erhitzen von 1 Mol. Amylallophanat und 1 Mol. Amylalkohol auf 160 bis 180° Amylurethan erhalten. Bei 36 Stunden langem Kochen von Aethylalkohol mit Harnstoff hatte sich nur Urethan, kein Allophanat gebildet.

H. Huppert und J. Dogiel (1) haben Biuret durch Schmelzen von Allophansäureäther in einer Ammoniakatmosphäre erhalten. Die Ausbeute ist eine geringe und das Product sehr unrein, die Reaction verläuft aber verhältniſsmäſsig schnell, so daſs die Schmelze schon nach kurzer Zeit mit Kalilauge und schwefels. Kupfer die Biuretreaction giebt. Der Versuch läſst sich nach Huppert und Dogiel daher zur Demonstration benutzen.

Asparagin und Glutaminsäure.

Unter den Zersetzungsproducten der Pflanzenproteïnstoffe ist nach H. Ritthausen und U. Kreusler (2) auſser Tyrosin und Leucin stets Asparagin und Glutaminsäure enthalten, so daſs diese als allen pflanzlichen Eiweiſsstoffen gemeinsame Zersetzungsproducte zu betrachten sind. Die Mengen, welche bei verschiedenen Eiweiſskörpern gebildet werden, sind sehr verschieden. Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht :

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 475; Zeitschr. Chem. 1871, 544; Bull. soc. chim. [2] 16, 100. — (2) J. pr. Chem. [2] 3, 314; Bull. soc. chim. [2] 16, 171.

Asparagin und Glutaminsäure.

100 Gewichtstheile gaben:

| Proteïnkörper | Asparagin | Glutaminsäure |
|---|---|---|
| 1. Mucedin . . . . . . . . | nicht bestimmt | 25 Proc. |
| 2. Maisfibrin . . . . . . . | 1·4 Proc. | 10·0 „ |
| 3. Gemenge von Pflanzenleim, Mucedin und Fibrin . . . | 1·1 „ | 8·8 „ |
| 4. Glutencaseïn . . . . . . . | 0·33 „ | 5·3 „ |
| 5. Conglutin (Lupinen) . . . | 2·0 „ | 3 bis 5 „ |
| 6. Legumin (aus Saubohnen) . | 3·5 „ | 1·5 „ |

Waizen, Kleber und Conglutin sind also zur Darstellung der Glutaminsäure am Geeignetsten. Aus thierischen Proteïnstoffen bildet sich, wie aus den von Kreusler (1) mitgetheilten Versuchen hervorgeht, nur Asparaginsäuse, keine Glutaminsäure. Möglicherweise können etwa darin vorkommende geringe Mengen aber auch übersehen sein.

Synthese des Asparagins.

E. Schaal (2) hat einige aus Asparaginsäure entstehende Producte untersucht. Asparagin konnte synthetisch aus Asparaginsäureäther erhalten werden. Reine Asparaginsäure wurde zuerst in die Monosilberverbindung verwandelt, aus dieser durch Erhitzen mit Jodäthyl und etwas Weingeist der betreffende Aether erhalten und dieser durch Erhitzen mit starkem wässerigem Ammoniak in Asparagin übergeführt. Die erhaltenen Krystalle dieser Verbindung waren in ihrem physikalischem, wie chemischem Verhalten mit dem natürlichen Asparagin durchaus übereinstimmend.

Zersetzungsproducte des Asparagins.

Durch Kochen desselben im Wasserbade mit überschüssiger concentrirter Salzsäure, Hineinbringen der möglichst trocknen Masse in eine Retorte, die im Paraffinbade auf 120°, dann auf 140° und schliefslich bis auf 200° erhitzt und durch deren Tubulus ein Strom trockener Kohlensäure geleitet wurde, entstand eine in Wasser schwer und eine in Wasser unlösliche Substanz, welche beide condensirte *Asparaginsäureanhydride* waren. Das erste war

(1) Jahresber. f. 1869, 808. — (2) Ann. Chem. Pharm. **157**, 24; Zeitschr. Chem. 1871, 80; Bull. soc. chim. [2] **15**, 89.

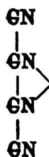
nach der Formel $C_{16}H_{14}N_4O_9 = 4(C_4H_7NO_4) - 7\,H_2O$, das zweite nach der Formel $C_{32}H_{26}N_8O_{17} = 8\,C_4H_7NO_4 - 15\,H_2O$ zusammengesetzt. Beide Verbindungen gehen bei der Behandlung mit Ammoniak oder Barytwasser in *Asparaginsäure* über, welche sich als nicht circularpolarisirend erwies. Das *Kupfersalz* dieser Asparaginsäure ist schwer löslich und krystallisirt in hübschen Nadeln, welche 5 Moleküle Krystallwasser enthalten. Die Angaben von Dessaignes (1), dafs dasselbe bei 160° getrocknet werden könne, sind nach Schaal unrichtig; drei Proben zersetzten sich zwischen 130 und 140° C., bei einer vierten begann die Zersetzung bei 128°. Weder das Zinksalz noch das Cadmiumsalz konnten in Krystallen erhalten werden. Das körnige *Silbersalz* $C_4H_5Ag_2NO_4$ ist in Ammoniak und in Silberlösung löslich. Zersetzungsproducte des Asparagins.

O. Jacobsen und A. Emmerling (2) haben vom Cyan aus synthetische Untersuchungen über die Harnsäuregruppe angestellt. Durch Einwirkung von Cyan auf trockenes Ammoniak, indem beide Gase in einen Ballon geleitet wurden, entstand ein durchsichtiger brauner Anflug, der sich später in glänzenden pechschwarzen Blättchen ablöste. Er hat die Zusammensetzung $C_2H_3N_3 = C_4H_6N_6$ und wird von Jacobsen und Emmerling als *Hydrazulmin* bezeichnet. Beim Erhitzen dieser Substanz bildet sich unter heftigem Decrepitiren Paracyan. Durch Zusammenbringen mit Wasser löst sich ein Theil auf, eine dunkelbraune Lösung bildend, während ein anderer Theil ungelöst bleibt. An der Luft setzt das Filtrat beim Stehen braune Flocken ab, die mit der unlöslichen Verbindung identisch sind. Letztere ist *Hydrazulmoxin* $C_4H_5N_5O$ und identisch mit der bekannten aus Cyanwasser, oder aus Cyan und wässerigem Ammoniak entstehenden *Azulminsäure.* Die Lösungen des Hydrazulmoxins haben die Synthesen in der Harnsäuregruppe.

(1) Jahresber. f. 1850, 414. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 947.

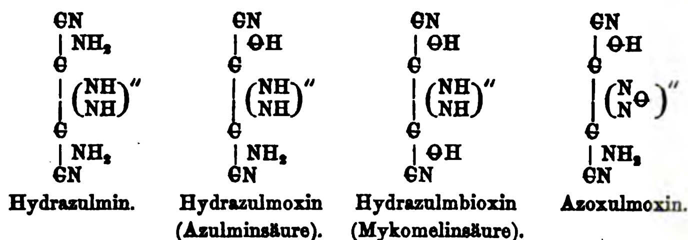
Synthesen in der Harnsäuregruppe.

Eigenschaft zu fluoresciren, die in siedendem Wasser violett, die in Kali oder concentrirter Schwefelsäure schön dunkelgrün. Bei der Einwirkung von Cyan auf wässeriges Ammoniak bildet sich bei verdünntem Ammoniak wesentlich Oxamid, bei concentrirtem Azulminsäure. Durch längeres Erhitzen der letzteren Substanz mit gröſseren Mengen Wasser und etwas Ammoniak auf dem Wasserbade, häufiges Filtriren, Fortbehandeln des Rückstandes in gleicher Weise und Umkrystallisiren des aus den vereinigten Filtraten abgeschiedenen Niederschlages aus siedendem Wasser wurde eine Substanz von der Zusammensetzung $2\,C_4N_4H_4O_2 + H_2O$ (bei 120° getrocknet) erhalten, welche in ihren Eigenschaften mit der der Harnsäure nahestehenden *Mykomelinsäure* identisch war. Diese Verbindung hatte auch das Vermögen, wie Mykomelinsäure mit lichtgrüner Farbe zu fluoresciren (1). — Durch Oxydation von Hydrazulmoxin mit übermangans. Kali oder Salpetersäure erhält man nach einem ziemlich umständlichen Reinigungsproceſs *Azoxulmoxin* $2\,C_4N_5O_2 + H_2O$ als rothgelbes, unter dem Mikroskop in Form perlschnurartig aneinander gereihter krystallinischer Warzen erscheinendes Pulver, welches in Wasser völlig unlöslich ist. Es löst sich dagegen leicht in concentrirter Schwefelsäure, welche Lösung mit ausgezeichneter Schönheit und höchst intensiv hellgrün fluorescirt. Die Zusammensetzung einer gleichzeitig gebildeten weiſsen Substanz konnte noch nicht ermittelt werden. — Jacobsen und Emmerling leiten diese Verbindungen von einem Paracyan :

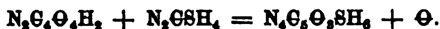



(1) Vielleicht rührt die Fluorescenz, die man zuweilen im Harn beobachtet, von Mykomelinsäure her.

durch Substitution ab und gelangen so zu folgenden Constitutionsformeln : Synthesen in der Harnsäuregruppe.



M. Nenki (1) hat durch Einführung von Sulfoharnstoffen in Harnsäurederivate und Entschwefelung derselben Harnsäure synthetisch darzustellen versucht. Ein Gemisch von 2 bis 3 g Schwefelharnstoff und der äquivalenten Menge Alloxan mit concentrirter alkoholischer Lösung von schwefliger Säure im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt bildet als Hauptproduct Sulfopseudoharnsäure. Nach Verlauf von 5 Stunden wird das Rohr aufgeschmolzen, wobei schweflige Säure und Kohlensäure entweicht, der feste Rückstand, der hauptsächlich aus der genannten Verbindung und Schwefel besteht, mit concentrirtem Ammoniak vom Uramil befreit, unter Vermeidung jeder Erwärmung in Natronlauge gelöst, filtrirt, mit Salmiak gefällt und aus kochender höchst concentrirter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure umkrystallisirt. Die so gereinigte Substanz besitzt die Zusammensetzung $N_4Є_5Θ_3SH_6$ und entsteht wahrscheinlich nach folgender Gleichung :



$$N_2Є_4Θ_4H_2 + N_2ЄSH_4 = N_4Є_5Θ_3SH_6 + Θ.$$

Sie bildet feine concentrisch gruppirte Nadeln, ist in Wasser und Ammoniak unlöslich, schwer löslich in Salzsäure, leicht in Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure und wird durch Wasser aus diesen Lösungen gefällt. Sämmtliche Versuche, ihr Schwefel zu entziehen, haben nicht das er-

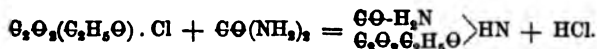
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 722; Bull. soc. chim. [2] 16, 266.

Synthesen in der Harnsäuregruppe.

wünschte Resultat gehabt. Durch Erwärmen der Lösungen in fixen Alkalien bildet sich unter Gelbfärbung der Flüssigkeit eine neue Substanz, die Nenki als *Sulfodialursäure* bezeichnet, deren Analyse aber auch mit der Zusammensetzung des wasserhaltigen Sulfoalloxantins übereinstimmte. Diese Verbindung, deren Bildung jedenfalls der der Dialursäure aus Harnsäure beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure entspricht, kann auch aus unreiner Sulfopseudoharnsäure erhalten werden. Der vom Schwefel befreite Röhreninhalt wird mit Natronlauge ausgekocht und durch Einleiten von Kohlensäure das Alkalisalz gefällt. Aus der stark verdünnten alkalischen Lösung fällt dann nach Zusatz von Salzsäure die neue Verbindung in seideglänzenden mikroskopischen Tafeln, die Krystallwasser enthalten. Durch Erwärmen mit Salzsäure entsteht daraus ein neuer Körper unbekannter Natur, durch Eindampfen mit wenig Salpetersäure schön rosenrothe Färbung, die bei weiterem Eindampfen verschwindet; der Rückstand wird durch Ammoniak blau, durch anderes Alkali violett. Durch Kochen des Silbersalzes der Sulfodialursäure entsteht Hydurilsäure. Durch Erhitzen der Sulfopseudoharnsäure mit dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf 200° bildet sich eine Substanz, die dem Xanthin ähnliche Reactionen giebt.

Synthese der Oxalursäure.

L. Henry (1) hat durch Einwirkung von Aethyloxyoxalylchlorid $C_2O_2(C_2H_5O).Cl$ auf Harnstoff synthetisch *Oxalursäure* dargestellt :



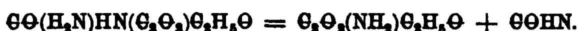
$$C_2O_2(C_2H_5O).Cl + CO(NH_2)_2 = {CO{-}H_2N \atop C_2O_2C_2H_5O} \rangle HN + HCl.$$

Die Einwirkung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, ist sehr energisch und von starker Wärmeentwickelung begleitet. Da sich die gebildete Salzsäure mit dem

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 644; Compt. rend. 73, 195; Bull. soc. chim. [2] 16, 270.

Harnstoff vereinigt, so mufs die doppelte Menge des letzteren angewandt werden. Man zieht mit kaltem Wasser aus und krystallisirt das zurückbleibende *oxalurs. Aethyl* aus siedendem Wasser um. Es bildet so weifse, seidenartige, dünne Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten. Aus Alkohol scheidet es sich als weifses krystallinisches Pulver aus. Es ist geschmacklos, wenig in kaltem, viel mehr in warmem Wasser, weniger löslich in Alkohol und fast unlöslich in Aether. Säuren, Alkalien und Ammoniak lösen es leicht auf. Beim Erhitzen auf 160 bis 170° schmilzt die Substanz, indem sie sich unter Aufschäumen zersetzt; es entweicht Oxamethan oder dessen Zersetzungsproducte und es bleibt ein fester Rückstand von Cyanursäure:

Synthese der Oxalursäure.

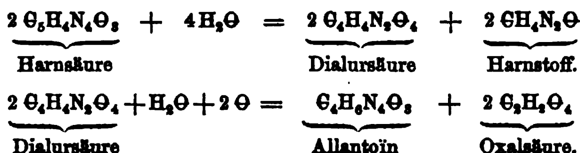


$$CO(H_2N)HN(C_2O_2)C_2H_5O = C_2O_2(NH_2)C_2H_5O + COHN.$$

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich der Oxalursäureäther leicht, wobei wahrscheinlich Oxalursäure entsteht. Erhitzt man den Aether mit alkoholischem Ammoniak einige Zeit auf 100°, so erhält man Oxaluramid. Oxalursäure durch Erhitzen von Oxamethan mit Harnstoff zu erhalten, gelang nicht. Durch Einwirkung von Aethyloxyoxalylchlorür auf Cyanamid hofft Henry Parabansäure zu erhalten, wenn diese wirklich das der Oxalursäure entsprechende Nitril ist.

Allantoïn und Derivate.

E. Mulder (1) hat eine Untersuchung über Allantoïn und einige Derivate desselben veröffentlicht. Der Vorgang bei der Bildung des Allantoïns durch Bleisuperoxyd scheint Ihm nach den Gleichungen zu verlaufen:



$$\underbrace{2\,C_5H_4N_4O_3}_{\text{Harnsäure}} + 4H_2O = \underbrace{2\,C_4H_4N_2O_4}_{\text{Dialursäure}} + \underbrace{2\,CH_4N_2O}_{\text{Harnstoff.}}$$

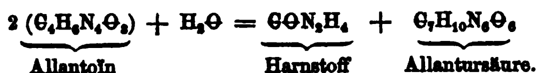
$$\underbrace{2\,C_4H_4N_2O_4}_{\text{Dialursäure}} + H_2O + 2\,O = \underbrace{C_4H_6N_4O_3}_{\text{Allantoïn}} + \underbrace{2\,C_2H_2O_4}_{\text{Oxalsäure.}}$$

(1) Ann. Chem. Pharm. **159**, 349; Chem. Centr. 1871, 696; Bull. soc. chim. [2] **16**, 267.

Allantoïn und Derivate.

100 g Harnsäure sollten danach 46 g Allantoïn geben, was sich der erhaltenen Ausbeute von 30 bis 32 g einigermafsen nähert. Durch Uebergiefsen von fein geriebenen Allantoïn mit 13 g gewöhnlicher Salpetersäure und Stehenlassen über Kalk entstand *salpeters. Allantoïn* $C_4H_6N_4O_3$, $NO_3H$ als amorphe Substanz, welche durch Wasser und Alkohol zersetzt wird. Es hatten sich übrigens durch die Salpetersäure keine Zersetzungsproducte des Allantoïns gebildet. Auch mit Schwefelsäure vermag sich das Allantoïn zu verbinden. — Durch Erwärmen von Allantoïn mit Salpetersäure (spec. Gew. ungefähr 1·35) löst sich dasselbe leicht und es bleibt nach dem Eindampfen eine zähe Masse, welche beim Erkalten hart wird, durchscheinend und amorph ist. Durch Krystallisation aus wenig Wasser lassen sich daraus sternförmig gruppirte Nadeln erhalten, deren Zusammensetzung der Formel $C_4H_5H_5O_5 + H_2O$ entsprach. Diese Verbindung, welche Mulder *Allansäure* nennt, hat saure Reaction, ist in Wasser wenig löslich, löslich dagegen bei gewöhnlicher Temperatur in ammoniakhaltigem Wasser, welche Auflösung beim Stehen ein *Ammoniaksalz* $C_4H_5N_5O_5, NH_3$ in wohlgebildeten Prismen absetzt. Diefs Salz giebt mit salpeters. Silber einen amorphen Niederschlag, der sich in warmem Wasser löst und beim Erkalten ein krystallinisches *Silbersalz* $C_4H_4AgN_5O_5 + H_2O$ absetzt. Ein *Bleisalz* $C_4H_4PbN_5O_5$, $PbHO$ läfst sich durch Fällen mit Bleiessig erhalten. Die Allansäure zersetzt sich erst bei 210 bis 220⁰, ohne vorher zu schmelzen. Mit Indigolösung und Salzsäure bewirkt sie keine Entfärbung. Auf dem Platinblech erhitzt verkohlt sie, in einem Proberöhrchen erhitzt werden keine rothen Dämpfe wahrgenommen. Um sie in gröfserer Menge zu bekommen behandelt man zweckmäfsig abgekühltes Allantoïn mit Salpetersäure, welche viel Untersalpetersäure enthält. Die Untersalpetersäure wird hierbei zersetzt. Läfst man dann die Lösung unter einem Trichter über einem Schälchen mit Wasser stehen, so scheidet sich eine Krystallkruste ab, aus welcher

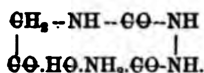
sich durch Umkrystallisiren reine Allansäure erhalten läfst. Allantoïn und Derivate.
Aus 100 g Harnsäure bekommt man nach Umsetzung in Allantoïn etwa 15 g Allansäure. Diese Säure ist mit salpeters. Allantoïn isomer. — Aus der so erhaltenen Säure wurde noch ein *neutrales Bleisalz* $C_4H_4PbN_5\Theta_5 + H_2\Theta$ und ein *basisches* $2\,C_4H_4PbN_5\Theta_5, 5\,PbHO$ dargestellt. Andere Salze lassen sich leicht erhalten, doch wurden dieselben nicht analysirt. Dafs die Allansäure eine Nitroverbindung $C_4H_5(N\Theta_2)N_4\Theta_3$ (Nitroallantoïn) ist, ist deshalb unwahrscheinlich, weil dieselbe durch $SH_2$ in ammoniakalischer Lösung nicht und durch JH schwerer reducirt wird als Allantoïn. Auch ist das Silbersalz nicht explosiv und verpufft nicht einmal beim Erhitzen. Die von Gibbs (1) erhaltene Stryphninsäure und die von Socoloff (2) dargestellte Urinilsäure scheinen von der Allansäure verschieden zu sein. — Aus den Mutterlaugen von Allansäure (ohne Untersalpetersäure erhalten) krystallisirt zuerst unter Gasentwickelung noch etwas der letzteren und *salpeters. Harnstoff*. Nachdem diese von der Mutterlauge getrennt, sich aus dieser wieder etwas ausgeschieden, nochmals abgegossen und diefs so lange wiederholt war bis sich nichts mehr absetzte und keine Gasentwickelung mehr eintrat, wurde durch Fällen mit Bleiessig ein Salz erhalten, welches in seiner Zusammensetzung dem *allanturs. Blei* nahe kam. Es scheint Mulder wahrscheinlich, dafs die Allantursäure die Formel $C_7H_{10}N_6\Theta_6$ besitzt und nach folgender Gleichung aus Allantoïn entsteht :




In Bezug auf die Darstellung des Allantoïns nach Schlieper (3), durch Oxydation der Harnsäure vermittelst rothen Blutlaugensalzes, bemerkt Mulder, dafs der rothe

(1) Jahresber. f. 1869, 621. — (2) Jahresber. f. 1869, 619. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 581.

Allantoïn und Derivate. Körper, von welchem Schlieper sein Allantoïn habe schwer reinigen können, leicht dadurch beseitigt werde, daſs bei der Bereitung weniger Wasser genommen und mit Essigsäure neutralisirt werde. Auch könne man das Allantoïn aus gewöhnlicher Salpetersäure durch Auflösen in gelinder Wärme umkrystallisiren. Uebergieſst man fein geriebenes Allantoïn mit Wasser, fügt Kalilauge bis zur Auflösung hinzu, versetzt mit Alkohol und läſst unter einem Exsiccator mit Kalk stehen, so erhält man *Allantoïnkalium* $C_4H_5KN_4O_3$, welches nach dem Umkrystallisiren aus wässerigem Weingeist eine schöne seideglänzende, voluminöse Masse bildet. Die Verbindung reagirt alkalisch und scheidet mit Essigsäure nach einiger Zeit Allantoïn ab. Durch längeres Stehen einer Lösung von Allantoïn in Kalilauge, Ansäuren mit Essigsäure und Zusatz von Alkohol entstehen beim Stehen unter einem Exsiccator mit Kalk harte krystallinische Krusten, welche aus einem Körper von der Zusammensetzung $C_4H_7KN_4O_4$ bestehen. Mulder bezeichnet ihn mit *Allantoïnsäure* und giebt ihm die rationelle Formel:




Schlieper, der schon früher ein Bleisalz dargestellt hatte, aus welchem Er die Existenz einer Säure $C_4H_8N_4O_4$ ableitete, nannte diese Hydantoïnsäure. Nach Mulder muſs aber das von Schlieper erhaltene Salz unrein gewesen sein, da Er dasselbe als amorph bezeichnet, während das Bleisalz der Säure von Mulder krystallinisch war. Auch die Angaben Schlieper's in Bezug auf Formel und Bildungsgleichung der Lantanursäure sind nach Mulder nicht richtig.

Benzamid gegen Salpetrigsäure-äthyläther. Nach V. Meyer und O. Stüber (1) wird bei Einwirkung von mit salpetriger Säure gesättigtem Alkohol, also

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 962.

von einer alkoholischen Lösung von Salpetrigsäureäther auf Benzamid, die $NH_2$-Gruppe nicht durch H, sondern durch $OC_2H_5$ ersetzt :



$$C_6H_5CO \, . \, NH_2 + NO \, . \, OC_2H_5 = N_2 + H_2O + C_6H_5CO \, . \, OC_2H_5.$$

Amidsäuren.

Anna Wolkow (1) hat einige neue Amidsäuren beschrieben. *Benzoylparanitrotoluolsulfoamid* :



$$N(C_7H_6[NO_2]SO_2)(C_7H_5O)H$$

wird durch Erhitzen äquivalenter Mengen Chlorbenzoyl und $\beta$-Nitrotoluolsulfosäureamid auf 145 bis 150°, so lange als noch Salzsäure entweicht, erhalten. Die braune sehr langsam krystallinisch erstarrende Flüssigkeit wurde mit Aether behandelt und einigemal aus siedendem Weingeist umkrystallisirt. Das neue Amid bildet sternförmige, flache Prismen, schmilzt bei 130°, löst sich leicht in siedendem Weingeist, weniger in kaltem und sehr wenig in Aether oder kochendem Wasser. Es verbindet sich mit Basen zu Salzen und treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. Mit Ausnahme des Silbersalzes krystallisiren die Salze gut. *Benzoylparanaphtalinsulfoamid* $N(C_{10}H_7SO_2)(C_7H_5O)H$ wird wie die vorige Verbindung erhalten. Es krystallisirt in vierseitigen Prismen, ist in Weingeist und in Aether löslich, in Wasser unlöslich und schmilzt bei 194 bis 195°. Mit Basen verbindet es sich ebenfalls zu Salzen.

---

Amidosäuren. Amidoderivate durch Ammoniak.

H. Salkowski (2) hebt hervor, dafs bis jetzt nur vereinzelte Beobachtungen vorliegen, dafs Amidoderivate durch directe Einwirkung von Ammoniak erhalten sind. Dieselben beziehen sich alle auf solche Chlorderivate des Benzols, in denen das Chlor durch den Einflufs mehrerer

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 422. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 873.

Amidoderivate durch Ammoniak.

gleichzeitig eingetretener Nitrogruppen oder Sauerstoffatome des doppelten Austausches fähig geworden ist. Salkowski hat nun eine Reihe Amidoderivate durch directe Einwirkung des Ammoniaks erhalten, wobei ebenfalls die Ersetzung durch mehrfache Nitrogruppen bewirkt ist, die des Austausches fähige Gruppe jedoch von den Alkoholresten $\Theta CH_3$ und $\Theta C_2H_5$ gebildet wird. Diese Reaction ist bis jetzt ausgeführt an :

1) Pikrinsäureäther $C_6H_2(N\Theta_2)_3 . \Theta C_2H_5$;
2) Trinitroanisol $C_6H_2(N\Theta_2)_3 . \Theta CH_3$;
3) Dinitroanissäure $C_6H_2(N\Theta_2)_2 . \Theta CH_3 . C\Theta\Theta H$;
4) Aethyldinitroparaoxybenzoësäureäther $C_6H_2(N\Theta_2)_2 . \Theta C_2H_5 . C\Theta . \Theta C_2H_5$;
5) Aethyldinitrosalicylsäuremethyläther $C_6H_2(N\Theta_2)_2 . \Theta C_2H_5 . C\Theta\Theta CH_3$;
6) Aethyldinitrosalicylsäureäthyläther $C_6H_2(N\Theta_2)_2 . \Theta C_2H_5 . C\Theta\Theta C_2H_5$.

In den beiden ersten Fällen entsteht *Pikramid*, im dritten und vierten *Chrysanissäure* resp. deren Aether, in den beiden letzten *Dinitroanthranilsäure*. Es ist hierbei ein Unterschied, ob man wässeriges oder alkoholisches Ammoniak auf die genannten Körper einwirken läfst.

Kreatinin aus Harn.

R. Maly (1) hat folgendes Verfahren zur Darstellung zon salzs. Kreatinin aus Harn angegeben : Menschenharn wird auf 1/3 bis 1/4 eingedampft, von den ausgeschiedenen Salzen abgegossen, mit Bleizucker gefällt, das überschüssige Blei durch Sodalösung oder Schwefelwasserstoff entfernt und das entweder mit Essigsäure oder mit Soda annähernd neutralisirte Filtrat mit concentrirter Sublimatlösung gefällt. Der Niederschlag, der Hauptmasse nach eine Verbindung von Kreatinin mit Quecksilberchlorid, wird unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Flüssigkeit mit Thierkohle entfärbt und abgedampft. Durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren des Rückstandes aus starkem Alkohol

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 492; Ann. Chem. Pharm. **159**, 279; Zeitschr. Chem. 1871, 480; Pharm. J. Trans. [3] **2**, 509; Bull. soc. chim. [2] **16**, 352.

erhält man salzs. Kreatinin in weifsen Krystallkrusten oder grofsen harten glänzenden Prismen. Pferdeharn ist ebenfalls verwendbar.

Leucin.

H. Ritthausen und U. Kreusler (1) haben das aus Proteïnstoffen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder als Nebenproduct bei der Darstellung von Glutamin- und Asparaginsäure erhaltene Leucin näher untersucht. Auf gewöhnliche Weise aus den Zersetzungsflüssigkeiten abgeschieden, ist es immer sehr unrein. Es wurde daher mit kochendem Weingeist von 0·89 bis 0·90 spec. Gew. ausgezogen, öfter aus diesem umkrystallisirt, dann in siedendem Wasser unter Zusatz von so viel kohlens. Baryt gelöst, als von diesem aufgenommen wurde und danach so lange aus Wasser umkrystallisirt, bis der Gehalt an Barytsalzen, die in den Flüssigkeiten verblieben, sich als unerheblich erwies. Dann durch Thierkohle entfärbt, bildete das Leucin dünne glänzende Blättchen. Doch auch so enthielt dasselbe noch etwas Schwefel, der nur durch Kochen mit Kali und Bleioxyd entfernt werden konnte. Da alle untersuchten pflanzlichen Eiweifskörper Leucin gaben, so ist anzunehmen, dafs es aus allen diesen in Pflanzen vorkommenden Stoffen entsteht. Doch scheint hinsichtlich der gebildeten Quantität ein Unterschied zu bestehen, da Kleberproteïnstoffe und Conglutin wesentlich geringere Mengen lieferten, als Legumin. Die Menge des gereinigten Leucins betrug bei verschiedenem Material 4 bis 12 Proc. — Das Leucin giebt beim Erhitzen mit Natronkalk nicht allen Stickstoff als Ammoniak ab, wenn es nicht vorher mit Rohrzucker gemengt ist. Ebenso verhielt sich eine von Kreusler dargestellte Kupferverbindung. Verschiedene Chemiker geben an, dafs wässerige Leucinlösung durch Quecksilbernitrate nicht gefällt wird, während sie damit nach R. Hoffmann einen weifsen flockigen Nieder-

(1) J. pr. Chem. [2] **8**, 307; Bull. soc. chim. [2] **16**, 171.

Leucin. schlag giebt. Nach Ritthausen und Kreusler kommt diese Fällbarkeit nur dem unreinen, noch aminsäurehaltigem Leucin zu. Durch Kochen einer stark verdünnten Leucinlösung mit Kupferoxydhydrat wurde eine *Leucinkupferoxydverbindung* $3(C_6H_{13}NO_2), 2CuO$ in hellviolettbraunen glänzenden Schuppen erhalten, welche in Wasser schwer löslich sind. Das von Köhler (1) aus Leucinlösung und essigs. Kupfer dargestellte hellblaue Leucinkupfer hat nach Ritthausen und Kreusler die Zusammensetzung $7(C_6H_{13}NO_2), 4CuO$. Gößmann (2) erhielt beim Eindampfen einer mit Kupferoxyd gekochten blauen Lösung eine Kupferverbindung $2(C_6H_8NO_2), CuO$ in Krystallkörnern.

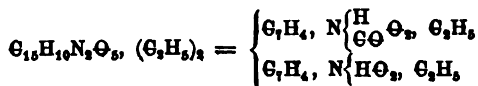
Diäthylidenlactamidsäure. Nach W. Heintz (3) entsteht Diäthylidenlactamidsäure, wenn bei der Darstellung des Alanins nach der Methode von Strecker (4) zuerst die Salzsäure und dann erst die Blausäure hinzugefügt wird. Nachdem wie gewöhnlich das Chlor durch Bleioxydhydrat und das Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt war, wurde durch Alkohol und Ammoniak etwas gebildetes Alanin gefällt, nach Entfernung des Alkohols mit Barythydrat gekocht, der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt und das Filtrat mit Kupferoxyd gekocht. Die blaugrüne Lösung setzte beim Verdunsten undeutlich krystallinische Körner ab, die durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren gereinigt, die Zusammensetzung des *diäthylidenlactamids. Kupfers* $C_6H_9CuNO_4$ (bei 110° getrocknet) hatten. Es ist in Wasser nicht ganz leicht, in Alkohol fast gar nicht löslich und erscheint selbst unter dem Mikroskop nicht deutlich krystallisirt. Beim Trocknen bis 110° verliert es 15·52 bis 17·01 Proc. Wasser und besitzt deshalb wahrscheinlich

(1) Jahresber. f. 1865, 366. — (2) Jahresber. f. 1854, 673. — (3) Ann. Chem. Pharm. **160**, 35; Zeitschr. Chem. 1871, 599; Bull. soc. chim. [2] **16**, 299. — (4) Jahresber. f. 1850, 381.

3 Mol. Krystallwasser. Von dem Alaninkupfer ist es sehr verschieden. Die *Diäthylidenlactamidsäure* $C_6H_{11}NO_4$, durch $SH_2$ aus dem Kupfersalz erhalten, krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung in sehr feinen mikroskopischen Nadeln, aus der alkoholischen Lösung in gröfseren Nadeln. In Wasser ist sie zwar leicht, aber doch ungleich schwerer löslich, als die Diäthyllactamidsäure. In wässerigem Alkohol ist sie schwerer, in absolutem nicht löslich. — Neben dieser Säure bildeten sich noch andere Substanzen, wahrscheinlich Triäthylidenlactamidsäure.

P. Griefs (1) hat die Aethyläther der Uramidobenzoësäure und Carboxamidobenzoësäure dargestellt. Man erhitzt Amidobenzoësäureäthyläther mit Harnstoff so lange, bis eine Probe der Schmelze beim Behandeln mit kalter verdünnter Salzsäure gröfstentheils ungelöst bleibt, digerirt dann mit verdünnter Sodalösung, wäscht mit Salzsäure und krystallisirt aus sehr verdünntem Weingeist. Die erhaltene weifse Krystallmasse, welche beide Aether enthält, behandelt man mehrmals mit kochendem Wasser, wodurch der Uramidobenzoësäureäther ausgezogen wird, während der Carboxamidobenzoësäureäther fast vollständig ungelöst bleibt. Der *Aether der Uramidobenzoësäure* $C_8H_7N_2O_3$, $C_2H_5$ bildet aus Wasser krystallisirt weifse, zarte, glänzende, geruch- und geschmacklose Blättchen, welche bei 176° schmelzen und beim Verseifen mit Kalilauge Uramidobenzoësäure und Alkohol liefern. *Carboxamidobenzoësäureäther* :

Aromatische Amidosäuren.



$$C_{15}H_{10}N_2O_5, (C_2H_5)_2 = \begin{cases} C_7H_4, N\begin{cases}H\\CO\end{cases}O_2, C_2H_5 \\ C_7H_4, N\{HO_2, C_2H_5 \end{cases}$$

krystallisirt aus Alkohol in feinen weifsen Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in heifsem Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Er schmilzt bei 162° und kann in klei-

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 292.

Aromatische Amidosäuren. nen Quantitäten unzersetzt destillirt werden. — Um die eben beschriebenen Verbindungen in gröfserem Mafsstabe darzustellen, vermischt man die kalten wässerigen Lösungen von cyans. Kali und salzs. Amidobenzoësäureäther, worauf Uramidobenzoësäureäther sofort als eine anfangs ölige, jedoch fast augenblicklich krystallinisch erstarrende Masse ausfällt. Der Carboxamidobenzoësäureäther entsteht durch trockene Destillation des vorigen und Krystallisation des Destillats aus verdünntem Alkohol :



$$2\,(C_{10}H_{12}N_2O_3) = C_{19}H_{20}N_2O_5 + CON_2H_4.$$

Diese Verbindungen können auch aus der basischen Verbindung, welche bei Einwirkung des Cyans auf eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure entsteht, erhalten werden. Diese Verbindung enthält nach neueren Untersuchungen von Griefs 3 Atome Krystallwasser, so dafs dieselbe im wasserfreiem Zustand die Formel $C_{20}H_{24}N_4O_6$ besitzt. Wahrscheinlich mufs diese Formel aber halbirt werden, so dafs dann die Substanz mit Uramidobenzoësäureäther isomer wäre. Dieselbe geht bei vorsichtigem Schmelzen und sofortigem Erkalten in letztere Verbindung über.

---

Nitrile. Brombenzonitril. C. Engler (1) hat Brombenzonitril auf die Weise dargestellt, dafs Er Brombenzoësäure in Brombenzamid überführte und letzteres mit Phosphorsäureanhydrid destillirte. Der *Brombenzoësäureäther* $C_6H_4Br . CO . OC_2H_5$ wird durch längeres Hindurchleiten von Salzsäure durch eine siedende alkoholische Lösung von Brombenzoësäure und Ausfällen mit Wasser als farblose, stark lichtbrechende, bei

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 707; Bull. soc. chim. [2] 16, 328.

259° siedende Flüssigkeit erhalten. Es ist merkwürdig, daſs diese Verbindung flüssig ist, da der von V. Meyer dargestellte Brombenzoësäure-Methyläther fest ist. Zur Darstellung von *Benzamid* erhitzt man den Aether mit 1 Vol. alkoholischer und 2 Vol. wässeriger Ammoniaklösung im zugeschmolzenen Rohr 24 Stunden lang auf 130 bis 140° und verdunstet den Alkohol bei möglichst niedriger Temperatur. Farblose perlmutterglänzende Blättchen, die in Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind, bei 150° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Das *Brombenzonitril* $C_6H_4Br . CN$ wurde durch trockene Destillation gleicher Gewichtstheile Brombenzamid und wasserfreier Phosphorsäure und noch zweimaliger Destillation des Uebergegangenen mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten. Feste krystallinische Masse, schmilzt bei 38° und erstarrt bei 20°. Der Siedepunkt liegt bei circa 225°. Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether und kann aus letzterer Lösung in Form von spieſsigen Krystallen erhalten werden. Eine Ersetzung des Broms durch $CH_3$ nach der Fittig'schen Methode oder die Einführung von CN gelingt nicht. Brombenzonitril.

H. Basset (1) hat die schon früher von Baup (2) erhaltenen Verbindungen Eulyte und Dyslyte untersucht. Trägt man Citraconsäure in kleinen Portionen in concentrirte Salpetersäure, so entsteht ein Oel, welches bald zur Krystallmasse erstarrt. Diese besteht aus Eulyte und Dyslyte und einer kleinen Quantität eines gelben Oeles. *Eulyte* $C_6H_6N_4O_7$, welcher nur schwer von den anderen Verbindungen getrennt werden kann, ist löslicher in Alkohol als Dyslyte. Er krystallisirt aus Chloroform in groſsen Prismen und schmilzt bei 99·5° (corr.). Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure bildete sich viel Ammoniumchlorid neben anderen Verbindungen unbekannter Natur. *Dyslyte* $C_8H_6N_4O_6$ krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, Eulyte und Dyslyte.

(1) Chem. News 24, 310. — (2) Jahresber. f. 1851, 407.

welche bei 189° (corr.) schmelzen. Das gleichzeitig erhaltene gelbe Oel ist wahrscheinlich eine Nitroverbindung.

---

Picolinbasen. Picolin gegen übermangans. Kali.

J. Dewar (1) hat die Einwirkung von übermangans. Kali auf Picolin untersucht. 150 g übermangans. Kali, 1½ l Wasser und 25 g Picolin wurden am umgekehrten Kühler bis beinahe zum Sieden erhitzt, dann der eintretenden heftigen Reaction wegen die äufsere Wärmequelle entfernt, nach einer halben Stunde filtrirt, bis auf 200 cbcm abgedampft und mit Schwefelsäure versetzt. Dadurch schied sich eine grofse Menge langer weifser Nadeln aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wurden. Die so erhaltene *Dicarbopyridensäure* $C_5H_3N\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$ bildete dann vollständig farblose, dem Naphtalin ähnliche Blättchen, welche bei ca. 210° schmolzen, in höherer Temperatur unter Schäumen Kohlensäure und den charakteristischen Geruch der Basen dieser Reihe entwickelten und durch Erhitzen mit Natronkalk eine Base lieferten, die unzweifelhaft Pyridin war. Diese Säure ist nach Untersuchung des Ammonium- und Silbersalzes zweibasisch und steht zum Pyridin in dem nämlichen Verhältnifs wie die Phtalsäure zum Benzol. Das *neutrale Ammoniumsalz* ist leicht löslich in Wasser, das *saure* schwerer und kann leicht in feinen seideglänzenden Nadeln erhalten werden. Die Quecksilber-, Kupfer-, Cadmium- und Zinksalze sind sämmtlich in Wasser leicht löslich. Baryum- und Calciumsalz krystallisiren aus Wasser in kleinen prismatischen Nadeln. Das Silbersalz ist in Wasser unlöslich

(1) Chem. News **23**, 38; Zeitschr. Chem. 1871, 116; Chem. Centr. 1871, 198; Bull. soc. chim. [2] **15**, 271.

und wird durch Licht nicht verändert. Gleichzeitig mit der Dicarbopyridensäure entsteht noch eine andere Säure von höherem Molekulargewicht, welche bei 220° noch fest bleibt. — Dewar ist der Ansicht, dafs das Pyridin analog dem Benzol constituirt sei und nur statt der einen Gruppe CH ein dreiwerthiges Stickstoffatom enthalte. Seine Ansichten in Bezug auf die Constitution verwandter Körper drückt folgende Zusammenstellung aus : Picolin gegen übermangans. Kali.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_2H_2$ | $C_6H_4$ | $C_6H_4$ | $C_2H_2$ | $C_5H_3N$ |
| $C_2H_2$ | $C_2H_2$ | $C_2H_2$ | N.CH | $C_2H_2$ |
| $C_2H_2$ | $C_2H_2$ | $C_6H_4$ | $C_2H_2$ | $C_2H_2$ |
| Benzol | Naphthalin | Anthracen | Pyridin | Chinolin |

| | |
|---|---|
| $C_2H_2$ | $C_6H_4$ |
| NH | NH |
| $C_2H_2$ | $C_2H_2$ |
| Pyrrol | Indol. |

C. R. A. Wright (1) hebt Dewar gegenüber hervor, dafs sich Pyridin und analoge Verbindungen auch von einem noch unbekannten, von 4 Atomen Kohlenstoff gebildeten Benzol

$$\begin{matrix} CH - CH \\ \| \quad\quad \| \\ CH - CH \end{matrix}$$

ableiten liefsen. In Bezug auf die zahlreichen und theilweis complicirten Formeln Wright's müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

E. Schär (2) hat eine sehr ausführliche Abhandlung über das Cyanin veröffentlicht und darin Seine theoretischen Ansichten über das merkwürdige Verhalten dieser Verbindung gegen Säuren und Lösungsmittel, sowie gegen Ozon, Chlor und metallische Superoxyde auseinandergesetzt. Cyanin.

M. Ballo (3) hat die durch Schwefelsäure aus rohem Naphtalin ausziehbaren Substanzen untersucht. 30 kg rohes Naphtalin wurden portionenweise mit stark verdünnter Leucolinöl.

(1) Chem. News 23, 97. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 20, 191. — (3) Dingl. pol. J. 202, 377.

Leucolinöl. Schwefelsäure ausgekocht und die erhaltenen braunen Lösungen mit Ammoniak ausgefällt. Der erhaltene flockige Niederschlag zerflofs zu einer öligen Flüssigkeit, aus welcher sich durch fractionirte Destillation jedoch kein bestimmtes chemisches Individuum erhalten liefs, vielmehr eine Zersetzung stattzufinden schien. Es wurde deshalb mit Salzsäure das in dieser Säure lösliche Oel von dem darin unlöslichen getrennt. Das erstere mit Ammoniak abgeschieden lieferte jedoch ebenfalls kein constant siedendes Product und gab auch keine krystallisirbaren Salze. Dieses Oel bläute rothes Lackmuspapier nicht und erzeugte auf Fliefspapier einen Fettflecken. Diefs liefs Ballo vermuthen, dafs dasselbe *Leucolin* enthalte. In der That liefs sich auch aus der salzs. Lösung ein Platinsalz erhalten, dessen Platingehalt mit der Formel $(C_{10}H_9NHCl)_2PtCl_4$ übereinstimmte. Aufser Leucolin schien das Oel noch Lepidin zu enthalten. Ballo nennt es Leucolinöl. Durch Behandlung mit Jodamyl und Kalilauge entsteht daraus ein violetter Farbstoff, welcher vielleicht mit dem aus Cinchonin-Chinolin dargestellten identisch ist. Es scheint Ballo demnach durch dieses Oel den Cyaninfabrikanten eine neue und vielleicht billigere Quelle zur Erlangung ihres Rohmaterials eröffnet. — Der scharfe Geruch auch des reinen (käuflichen) Naphtalins rührt nach Ballo von noch anhaftendem Leucolinöl her. Völlig reines *Naphtalin* hat nach Ihm nur einen schwachen, durchaus nicht unangenehmen Geruch.

---

Indigo. A. Rosenstiehl (1) hat eine Besprechung der Arbeiten, welche zur Synthese des Indigo's führten, veröffentlicht.

(1) Monit. scientif. [3] **1**, 771.

Löslichkeit von Indigotin.

A. de Aguiar und Al. G. Bayer (1) haben gefunden, dafs Indigotin in kochendem Anilin löslich ist und daraus beim Erkalten auskrystallisirt. Es zeigt dann seinen gewöhnlichen Habitus mit kupferrothem Reflex und sehr lebhaftem Glanz. Auch Benzol und Chloroform, ja auch siedender Alkohol und Aether vermögen das Indigotin in geringer Menge zu lösen.

V. Wartha (2) bemerkt hierzu, dafs Er in bis zum Sieden erhitztem venetianischem Terpentin und in siedendem Paraffin ein Lösungsmittel für Indigotin gefunden habe. Aus ersterem scheidet es sich beim Erkalten in prachtvollen lasurblauen, kupferroth glänzenden Tafeln von sanduhrförmiger Gestalt ab, welche dem krystallinischen Anilinblau ganz ähnlich sind. Von dem Lösungsmittel lassen sich die Krystalle nach dem Erkalten mit Aether oder Alkohol leicht trennen. In siedendem Paraffin löst sich Indigotin mit der prächtig rothen Farbe seines Dampfes und scheidet sich beim Erkalten in langen, ungleich dicken Prismen, manchmal, besonders beim Erkalten, in rosettenförmig gruppirten Büscheln ab, welche unter dem Mikroskop vollständig die Form des sublimirten Indigo's zeigen. Die Lösung zeigt dasselbe Spectrum, wie der Dampf des Indigoblau's. Auch in Petroleum (carminroth), in Wallrath (carminroth) und in Stearinsäure (blau) ist das Indigotin löslich. Dafs siedendes Chloroform ein ziemlich reichliches Lösungsmittel für Indigo ist, hat schon Stokvis vor längerer Zeit gezeigt.

---

Phosphorbasen.

Phosphorwasserstoff gegen Jodäthyl.

A. W. Hofmann (3) hat durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Jodäthyl unter Druck *Triäthyl-*

(1) Ann. Chem. Pharm. 157, 366; Dingl. pol. J. 200, 72. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 334; Zeitschr. Chem. 1871, 502; Bull. soc. chim. [2] 15, 319. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 205;

Phosphorwasserstoff gegen Jodäthyl.

*phosphin* erhalten. Wenn man Jodphosphonium (10 g) in ein starkes Glasrohr bringt, in letzteres ein engeres Rohr mit der dreifachen Quantität Jodäthyl und etwas Wasser einschiebt und das dann zugeschmolzene Rohr in horizontaler Lage mehrere Stunden auf 160 bis 180° erhitzt, so bildet sich etwas, aber nur sehr wenig Triäthylphosphin. Wenn man aber das Rohr statt mit Jodphosphonium und Jodäthyl mit Jodphosphonium (1 Mol.) und Alkohol (3 Mol.) beschickt und dann auf 180° erhitzt, so erstarrt der Inhalt beim Erkalten zu einer prachtvollen schneeweifsen Krystallmasse, welche aus nahezu gleichen Theilen Triäthyl- und Teträthylphosphoniumjodid besteht. Der Alkohol hatte beim Erhitzen mit Jodphosphonium Jodäthyl und Phosphorwasserstoff geliefert und diese beiden in der angegebenen Weise auf einander eingewirkt. Auch in der Methylreihe vollzieht sich diese Reaction mit grofser Leichtigkeit. Allylalkohol und Phenol sowie Glycerin werden vom Jodphosphonium heftig angegriffen. Primäre und secundäre Phosphine werden so nicht gebildet.

Zinkphosphid aus Zinkäthyl.

Durch diese Angaben von A. W. Hofmann veranlafst theilen E. Drechsel und Finkelstein (1) einige schon früher angestellte Versuche über Phosphorverbindungen mit. Als Ausgangspunkt diente Ihnen ein Zinkphosphid, welches Sie durch Einleiten von trockenem Phosphorwasserstoff in eine stark abgekühlte ätherische Lösung von reinem Zinkäthyl erhalten hatten. Dasselbe war wahrscheinlich nach der Formel ZnHP zusammengesetzt, bildete weifse, leicht zerreibliche Stücke, die in gröfserer Menge gesehen einen Stich in's Citronengelbe zeigten und roch an der Luft stets nach Phosphorwasserstoff. Durch Einwirkung auf Chloracetyl entstand ein leichtes schwefel-

Zeitschr. Chem. 1871, 364; Berl. Acad. Ber. 1871, 89; Sill. Am. J. [3] **1**, 461; Instit. 1871, 106; Bull. soc. chim. [2] **15**, 221. — (1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 352; Zeitschr. Chem. 1871, 375; Bull. soc. chim. [2] **15**, 223.

gelbes, in Wasser und Aether unlösliches Pulver, das sich beim Erhitzen an der Luft entzündete und mit starker Phosphorflamme verbrannte. Es enthielt 17·89 Proc. P. 2 g des Zinkphosphids mit 10 g Jodäthyl und überschüssigem Aether im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 150° erhitzt lieferten neben Zinkjodid Triäthylphosphonium-Zinkjodid $2\left(\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\H\end{matrix}\right\}PJ) + ZnJ_2$. — Durch Hinüberleiten eines Gemenges von Phosphorwasserstoff mit Jodmethyldampf über Platinschwamm war keine Vereinigung beider Körper zu bewirken, wohl aber fand eine solche statt, wenn man Jodäthyl oder Jodmethyl mit dem Gase gesättigt, längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen liefs oder in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzte. Es bildete sich so kein Jodphosphonium, da sich die erhaltenen Krystalle leicht und ohne Gasentwicklung in Wasser lösten, woraus Drechsel und Finkelstein schliefsen, dafs sich nur Monomethyl(äthyl)phosphoniumjodid $CH_3H_3PJ$ gebildet habe. Auch durch Erhitzen einer Mischung von 1 Vol. Jodmethyl mit 1 Vol. einer gesättigten ätherischen Lösung von Jodzink, welche bei — 10° mit Phosphorwasserstoff gesättigt war, sollen sich nach Ihnen Krystalle von Monomethylphosphoniumjodid bilden.

Primäre und secundäre Phosphorbasen.

A. W. Hofmann (1) hat die letzteren Beobachtungen von Drechsel und Finkelstein (2) wiederholt und gefunden, dafs sich so stets nur tertiäre Basen, aber keine primären und secundären bilden. Auch durch Einwirkung von Alkohol auf Jodäthyl in anderen als den vorher angewandten Verhältnissen konnten letztere nicht erhalten werden. Sehr leicht bildeten sich dieselben aber durch Einwirkung von Jodphosphonium auf ein Alkoholjodid bei

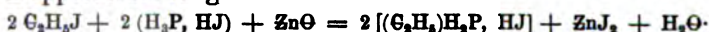
Darstellung der primären und secundären Phosphorbasen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 372; Zeitschr. Chem. 1871, 364; Berl. Acad. Ber. 1871, 205; Bull. soc. chim. [2] **15**, 224. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 605; Berl. Acad. Ber. 1871, 340; Bull. soc. chim. [2] **16**, 102.

Darstellung der primären und secundären Phosphorbasen.

Gegenwart eines Metalloxyds, z. B. Zinkoxyd (gewöhnliches Zinkweifs des Handels). Ein Gemenge von 1 Gewichtstheil des letzteren, 4 Gewichtstheilen Jodphosphonium und 4 Gewichtstheilen Jodäthyl wird 6 bis 8 Stunden im Luftbade bei einer 150⁰ nicht übersteigenden Temperatur digerirt, der beim Erkalten in eine grofsstrahlig erstarrte Masse übergegangene Inhalt mehrerer Röhren in einen geeigneten wasserstoffgefüllten Apparat gebracht und ein langsamer Strom ausgekochten und wieder erkalteten Wassers hinzufliefsen gelassen. Es wird dann nur das *Monäthylphosphin* in Freiheit gesetzt, welches in einer eisumhüllten Spirale condensirt werden kann. Die über Kalihydrat getrocknete Flüssigkeit ist das chemisch reine primäre Phosphin. Da ein Theil des sehr flüchtigen Phosphins so stets mit dem Wasserstoff fortgerissen wird, so läfst man den Gasstrom vor seinem Austritt in die Luft durch eine Säule concentrirter Jodwasserstoffsäure streichen; diese Flüssigkeit erfüllt sich dadurch alsbald mit blendend weifsen Krystallen von reinem *Aethylphosphoniumjodid*. Sobald sich auf erneuten Wasserzusatz selbst beim Erwärmen kein Monäthylphosphin mehr entwickelt, läfst man — immer im Wasserstoffstrome — starke Natronlauge in den Apparat eintreten. Schon lange vor dem Kochen verflüchtigt sich das *Diäthylphosphin*, welches vermittelst eines gewöhnlichen Kühlapparates verdichtet werden kann. Die über Kalihydrat getrocknete Flüssigkeit ist das reine secundäre Phosphin.

Das Hauptproduct der Wechselwirkung zwischen Jodäthyl, Jodphosphonium und Zinkoxyd ist jodwasserstoffs. *Aethylphosphin*, welches mit dem gebildeten Jodzink eine Doppelverbindung bildet:



$$2\,C_2H_5J + 2\,(H_3P,\,HJ) + ZnO = 2\,[(C_2H_5)H_2P,\,HJ] + ZnJ_2 + H_2O.$$

Indem 2 Mol. Jodäthyl, 1 Mol. Jodphosphonium und 1 Mol. Zinkoxyd in Wechselwirkung treten, bildet sich, jedoch in viel geringerer Menge, das Diäthylphosphin:



$$2\,C_2H_5J + H_3P,\,HJ + ZnO = (C_2H_5)_2HP,\,HJ + ZnJ_2.$$

Gleichzeitig entstehen, besonders wenn die Temperatur zu hoch gestiegen, permanente oder schwer coërcible Gase, vielleicht Aethan oder Grubengas, welche Druck in den Digestionsröhren veranlassen. Man bringt zweckmäfsig in eine Röhre von etwa 50 cbcm Capacität 40 bis 50 g der Mischung, und zwar zuerst das Jodphosphonium, dann das Zinkoxyd und schliefslich das Jodäthyl. *Monäthylphosphin* $C_2H_5PH_2$. Leicht bewegliche, in Wasser unlösliche, farblos durchsichtige Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, leichter wie Wasser, bei 25° siedend, ohne alle Wirkung auf Pflanzenfarben. Der Geruch ist wahrhaft bewältigend und erinnert lebhaft an den der Formonitrile; der Dampf erregt auf der Zunge und bis in die Tiefe des Schlundes einen intensiv bitteren Geschmack. In Berührung mit Chlor, Brom und rauchender Salpetersäure entzündet es sich. Mit Schwefel sowohl als mit Schwefelkohlenstoff vereinigt es sich, aber die Verbindungen sind nicht krystallinische Substanzen, sondern Flüssigkeiten. Das *Chlorhydrat* liefert mit Platinchlorid ein prächtig in carmoisinrothen Nadeln anschiefsendes *Platinsalz*, welches, frisch dargestellt, an die krystallisirte Chromsäure erinnert. Das *Jodhydrat*, $C_2H_5H_2P$, JH, bildet sehr schöne weifse vierseitige Tafeln, welche sich in einem Wasserstoffstrome schon bei der Temperatur des siedenden Wassers sublimiren lassen. Wasser zersetzt das Jodhydrat vollständig unter Freiwerden der Base (1), in Alkohol ist es, aber ebenfalls unter theilweiser Zersetzung löslich, in Aether unlöslich. Nur in concentrirter Jodwasserstoffsäure ist es, obwohl nur spärlich, völlig unzersetzt löslich, Aether scheidet es daraus in sehr dünnen, wohlausgebildeten Tafeln wieder ab. *Diäthylphosphin*, $(C_2H_5)_2HP$. Farblos durchsichtige, vollkommen neutrale, auf Wasser schwimmende, darin un-

Monäthylphosphin.

Diäthylphosphin.

(1) Diefs beweist, dafs Drechsel und Finkelstein kein monäthylirtes Jodid unter Händen hatten, da Sie extra angeben, dafs sich ihr Product *ohne* Gasentwickelung in Wasser auflöste.

lösliche Flüssigkeit, welche, wie die Monoverbindung, das Licht stark bricht. Siedepunkt 85°. Der Geruch ist penetrant und haftend; er hat mit dem des Aethylphosphins nichts gemein, erinnert aber an den des Triäthylphosphins. Die Base zieht den Sauerstoff so stark an, dafs sie sich zuweilen beim Oeffnen eines Gefäfses entzündet. Die Verbindungen mit Schwefel und mit Schwefelkohlenstoff sind Flüssigkeiten. Die Salze sind mit Ausnahme des Jodhydrats schwierig zu krystallisiren. Das Platindoppelsalz des Chlorhydrats bildet leicht veränderliche, schöne grofse Prismen. Die Diäthylphosphinsalze werden nicht durch Wasser zersetzt, geben aber leicht mit Alkalien die freie Base.

Methylphosphin.

Die entsprechenden Methylverbindungen (1) werden ähnlich wie die Aethylverbindungen dargestellt. Das *Methylphosphin* $CH_3, H_2P$ ist ein farblos durchsichtiges Gas von furchtbarem Geruch, welcher dem des Aethylphosphins ähnlich, aber wo möglich noch bewältigender ist. Sowohl durch Abkühlung als auch durch Druck läfst es sich zu einer farblosen, auf Wasser schwimmenden Flüssigkeit verdichten, welche unter einem Drucke von 0·7585 m, vom Platin aus, bei — 14° siedet. Es zeigten 60 bis 70 g bis zum letzten Tropfen den angegebenen Siedepunkt. Mit Anwendung des Compressionsapparates von Gustav Magnus begann es bei $1^3/_4$ atm sich zu verflüssigen und war bei $2^1/_2$ atm Druck völlig flüssig. Bei 10° begann und vollendete sich die Verflüssigung unter einem Druck beziehungsweise von $2^1/_3$ und 4 atm; bei 20° unter einem Druck von 4 und $4^1/_2$ atm. Das Volumgewicht wurde zu 24·35 gefunden, zu 24 berechnet. Das Methylphosphin ist in Wasser so gut wie unlöslich; nur bei lufthaltigem Wasser verschwindet etwas Gas in Folge von Oxydation. In

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 605; Berl. Acad. Ber. 1871, 340; Bull. soc. chim. [2] **16**, 102.

Alkohol ist es ziemlich löslich, besonders bei niedriger Temperatur; bei 0° absorbirt 1 Vol. Alkohol von 95 Proc. 20 Vol. des Gases. Aether bei gewöhnlicher Temperatur löst nur wenig desselben, bei 0° aber lösen sich 70 Vol. in 1 Vol. Aether. Es ist deshalb zweckmäfsig, statt der freien Base eine solche ätherische Lösung aufzubewahren. An der Luft entzündet sich das Methylphosphin schon bei gelinder Erwärmung. Durch siedendes Wasser läfst es sich jedoch ohne Veränderung leiten. In Berührung mit Chlor, Brom und Salpetersäure verbrennt es mit lebhafter Flamme. Das in Berührung mit Luft in Gestalt weifser Dämpfe sich bildende Monomethylphosphinoxyd ist noch nicht näher untersucht. Die Methylphosphinsalze werden alle durch das Wasser zersetzt; sie bleichen Pflanzenfarben wie Chlor und zwar nur die Salze, nicht die freie Base. Das *Chlorhydrat* $CH_3H_2P, HCl$ läfst sich nur durch Zusammenleiten von Salzsäuregas und Methylphosphingas in Krystallen erhalten. Es bildet schöne, wohlausgebildete, vierseitige Blättchen, oder (in gewissen später zu beschreibenden Reactionen mit organischen Chloriden ausgeschieden) prachtvolle, vierseitige Tafeln, welche oft 1 cm Durchmesser besitzen. Es ist so flüchtig, dafs es selbst mit Aetherdämpfen sich verflüchtigt. Von concentrirter Salzsäure wird das Methylphosphin vollständig verschluckt; aus einer solchen Lösung fällt Platinchlorid ein schön krystallisirtes orangerothes Platinsalz. Das *Jodhydrat* $CH_3H_2P, HJ$ ist am leichtesten von allen Salzen zu erhalten; es scheidet sich in massigen Krystallen durch Einleiten von Methylphosphin in concentrirteste Jodwasserstoffsäure oder in irisirenden Blättchen durch Fällen einer Lösung des Gases in verdünntere Jodwasserstoffsäure durch Aether aus. Concentrirte Schwefelsäure absorbirt ohne Schwärzung das Methylphosphingas, schweflige Säure bildet damit eine weifse, nicht krystallisirbare Masse, mit Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff tritt keine Verdichtung ein. Verbindungen mit Schwefel, Schwefelkohlenstoff u. s. w. sollen

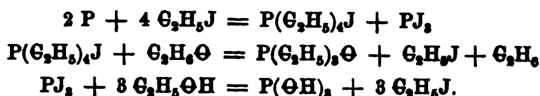
Methylphosphin.

Dimethylphosphin. später beschrieben werden. — *Dimethylphosphin* $(CH_3)_2PH$. Leichter wie Wasser, in welchem es unlöslich ist. Es siedet bei 25⁰, hat also denselben Siedepunkt wie das isomere Aethylphosphin. Es absorbirt sehr begierig Sauerstoff unter Bildung weifser Nebel; mit der Luft in Berührung gebracht entzündet es sich augenblicklich und verbrennt mit leuchtender Phosphorflamme. Bei Bearbeitung dieses Körpers erfolgen nicht selten heftige, nicht ungefährliche Explosionen. Das Dimethylphosphin vereinigt sich leicht mit Säuren. Das *Chlorhydrat* bildet mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes Doppelsalz. Die Verbindungen mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff, welche noch nicht genau untersucht sind, unterscheiden sich wesentlich von denen des Trimethylphosphins.

Triäthylphosphinoxyd. J. M. Crafts und R. Silva (1) haben eine Untersuchung über Bereitung und Eigenschaften des Triäthylphosphinoxyds mitgetheilt. Sie führen die Carius'sche Darstellungsmethode dieser Verbindung folgendermafsen aus. 1 Th. Phosphor wird mit 13 Th. Jodäthyl in geschlossenen, horizontal gehaltenen Röhren 24 Stunden lang auf 175 bis 180⁰ erhitzt, die beim Erkalten abgeschiedenen jodfarbigen Krystalle durch Schmelzen in gelinder Wärme in eine Retorte gebracht, der zurückgebliebene Phosphorkuchen (der gröfstentheils aus amorphem Phosphor besteht) pulverisirt und hinzugefügt, und das Ganze mit Alkohol von 97 Proc. gekocht, bis kein Jodäthyl mehr erhalten wird. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich dann weifse Krystalle aus, welche allem Anscheine nach Verbindungen des Oxyds und des Hydrates $P(C_2H_5)_4OH$ mit den Phosphorsäuren und Jod sind. Destillirt man diese Krystalle mit 4 Th. festen Aetzkali's, so erhält man gegen das Ende der Operation Triäthylphosphinoxyd in nahezu reinem Zu-

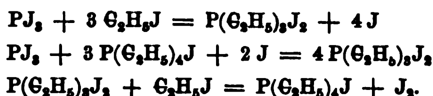
(1) Chem. Soc. J. [2] **9**, 629; Zeitschr. Chem. 1871, 359; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 864; Am. Chemist [2] **2**, 83; Bull. soc. chim. [2] **16**, 43.

stande. In Bezug auf den Verlauf dieser Reaction stimmen Crafts und Silva nicht der von Carius ausgesprochenen Ansicht bei. Carius drückt den Vorgang durch die Gleichungen aus : Triäthylphosphinoxyd.



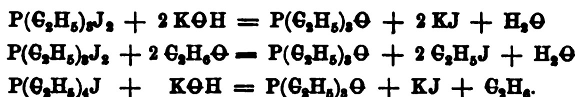
$$2\,P + 4\,C_2H_5J = P(C_2H_5)_4J + PJ_3$$
$$P(C_2H_5)_4J + C_2H_6O = P(C_2H_5)_3O + C_2H_5J + C_2H_6$$
$$PJ_3 + 3\,C_2H_5OH = P(OH)_3 + 3\,C_2H_5J.$$

Da jedoch das erhaltene Product nahezu unlöslich in Wasser ist, während $PJ_3$ und $P(C_2H_5)_4J$ in Wasser löslich sind, und nicht allein die Hälfte, sondern nahezu ($^4/_5$) die ganze Menge des Phosphors in Triäthylphosphinoxyd übergeführt wurde, so vermuthen Sie, daſs die in der ersten Gleichung dargestellte Reaction noch weiter fortgeht :



$$PJ_3 + 3\,C_2H_5J = P(C_2H_5)_3J_2 + 4\,J$$
$$PJ_3 + 3\,P(C_2H_5)_4J + 2\,J = 4\,P(C_2H_5)_3J_2$$
$$P(C_2H_5)_3J_2 + C_2H_5J = P(C_2H_5)_4J + J_2.$$

Bei der Zersetzung durch Alkohol und durch Kali muſs deshalb aus $P(C_2H_5)_3J_2$ das meiste Triäthylphosphinoxyd entstehen, weil sich verhältniſsmäſsig wenig Gas entwickelt :



$$P(C_2H_5)_3J_2 + 2\,KOH = P(C_2H_5)_3O + 2\,KJ + H_2O$$
$$P(C_2H_5)_3J_2 + 2\,C_2H_6O = P(C_2H_5)_3O + 2\,C_2H_5J + H_2O$$
$$P(C_2H_5)_4J + KOH = P(C_2H_5)_3O + KJ + C_2H_6.$$

Siedepunkt des Triäthylphosphinoxyds 242·8 bis 243° (nicht corr.), Krystallisationspunkt 51·9°. Es ist sehr hygroskopisch und Spuren von Wasser erniedrigen den Siedepunkt und Erstarrungspunkt sehr. Mit Wasserdämpfen ist es nur wenig flüchtig. Der Sauerstoff ist sehr fest gebunden; er lieſs sich weder wegnehmen noch durch S (vermittelst $SH_2$) ersetzen. Auch gegen Chlor ist das Triäthylphosphinoxyd sehr beständig. Erst bei 180 bis 200° findet bemerkbare Einwirkung unter Salzsäurebildung statt, das entstehende Product zersetzt sich aber bei der Destillation. Mit Brom und etwas Wasser vier Stunden auf 190° erhitzt, bildete sich ein Product, das sich im Vacuum unzersetzt

Triäthylphosphinoxyd.

destilliren liefs. Salzsäuregas wirkt erst bei höherer Temperatur auf das Oxyd ein. Es bildete sich so (unter anderen salzsäurehaltigen Verbindungen) eine Substanz, welche nahe die Zusammensetzung $P(C_2H_5)_3O + HCl = P(C_2H_5)Cl(OH)$ besafs. Sie bildet seidenartige, dem Schwefelsäureanhydrid ähnliche Nadeln, welche nach dem Schmelzen bei 127·5° erstarren. Durch Erhitzen des Oxyds mit Bromwasserstoffsäure in Röhren wurde ein Product erhalten, welches unter 2 Zoll Quecksilberdruck nahezu constant bei 205 bis 210° siedete. Es enthielt nur 32·17 Proc. Br, während die Formel $P(C_2H_5)_3O + HBr$ 37·21 Proc. Br verlangt. Nach wiederholter Destillation enthielt es noch weniger Brom. Auch durch Sättigen des wasserfreien Oxyds mit Bromwasserstoffsäure bei 150° konnte kein Product von bestimmter Zusammensetzung erhalten werden.

Betaïn der Phosphorreihe.

A. H. Meyer (1) hat das Betaïn der Phosphorreihe dargestellt. Monochloressigsäure und Trimethylphosphin zu gleichen Molekülen wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander ein. Erhitzt man das Gemenge 5 bis 6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so entsteht eine zerfliefsliche, klebrige, mit Krystallen durchsetzte Masse. Aus der wässerigen Lösung derselben fällt durch Platinchlorid ein schön orangegelbes krystallinisches Doppelsalz, welches aus seiner Lösung in kochendem Wasser in prachtvollen Krystallen von rhombischem Habitus anschiefst. Es hat die Zusammensetzung :



$$C_{10}H_{24}P_2O_4PtCl_6 = 2\,[C_2H_2(CH_3)_3PO_2,\ HCl]PtCl_4.$$

Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen, zuerst auf dem Wasserbade, dann unter der Luftpumpe, entsteht das Chlorid als krystallinische, leicht zerfliefsliche Masse. Das Goldsalz bildet lange gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Die *freie Base* wurde aus dem

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 734; Bull. soc. chim. [2] **16**, 272.

Sulfat durch Ausfällen mit Baryt, Entfernen des Ueberschusses des letzteren durch Kohlensäure und Verdunsten im luftleeren Raume als strahlig-krystallinische Masse erhalten. Die Lösung der Base zeigt keine Reaction auf Pflanzenfarben. Das Jodid $C_2H_2(CH_3)PO_2.HJ$ ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in schönen Blättchen. Durch Einwirkung von Silberoxyd auf das Chlorid wird sich aller Analogie nach Salzsäure abspalten und trimethylirtes phosphorhaltiges Glycocoll oder das Betaïn der Phosphorreihe $(C_2H_2)(CH_3)_3PO_2$ entstehen. Betaïn der Phosphorreihe.

---

M. Jörgensen (1) hat Seine Untersuchungen über die Superjodide der Alkaloïde fortgesetzt (2). Wir müssen uns darauf beschränken folgende Uebersicht zu geben. Die Superjodide bilden sich im Allgemeinen durch Zusammenbringen von den entsprechenden Jodwasserstoff-, Jodmethyl-, Jodäthylverbindungen der Alkaloïde mit 2 Atomen Jod in weingeistiger Lösung. Einige lassen sich auch durch Fällen der Alkaloïdsalze mit Jodkalium erhalten, doch geben viele (z. B. die Chinaalkaloïde) mit diesem Reagens nur schwarze theerähnliche Massen. Durch Schütteln der Lösungen mit Quecksilber werden aus vielen der Superjodide Doppelsalze erhalten. Durch längeres Kochen mit Wasser verlieren die meisten die zwei Atome Jod und es hinterbleibt die ursprüngliche Monojodverbindung. Es wurden dargestellt: Alkaloïde. Superjodide.

Methylchinintrijodid $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $CH_3J_3$. Schöne, schwarze, diamantglänzende Nadeln, in Wasser und Weingeist löslich. Schmelzpunkt 159 bis 160°.

Aethylchinintrijodid $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $C_2H_5J_3$. Der vorigen Verbindung sehr ähnlich. Schmelzpunkt 150 bis 151°.

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 145 u. 328; Chem. Centr. 1871, 364 u. 665; Bull. soc. chim. [2] 16, 169. — (2) Jahresber. f. 1870, 814.

Superjodide. Cinchonintrijodid $C_{20}H_{24}N_2O, HJ_3, H_2O$. Schöne braune tafelförmige Krystalle des rhombischen Systems. Bildet sich durch Oxydation einer alkoholischen Lösung von jodwasserstoffs. Chinin, oder durch Vermischen einer solchen mit einer alkoholischen Jodlösung. Schmelzp. 90 bis 92°.

Methylcinchonintrijodid $C_{20}H_{24}N_2O, CH_3J_3$. Braune diamantglänzende Blättchen. In heifsem Weingeist ziemlich leicht löslich. Schmelzp. 161 bis 162°.

Aethylcinchonintrijodid $C_{20}H_{24}N_2O, C_2H_5, J_3$. Dunkelbraune Prismen. Schmelzp. 141 bis 142°.

Methylchinidintrijodid $C_{20}H_{24}N_2O_2, CH_3J_3$. Unter Chinidin ist die von Pasteur sogenannte, mit Chinin isomere Base verstanden. Braune diamantglänzende, zuweilen ziemlich grofse Krystallblätter. Schmelzp. 164 bis 165°.

Methylcinchonidintrijodid konnte nicht rein erhalten werden; es bildete unansehnliche, braune, halbkugelförmige Krystallaggregate.

Strychnintrijodid (1) $C_{21}H_{22}N_2O_2HJ_3$. Bildet Krystalle des rhombischen Systems.

Methylstrychnintrijodid $C_{21}H_{22}N_2O_2, CH_3, J_3$. Rothbraune diamantglänzende Tafeln. Schwer löslich, selbst in kochendem Weingeist.

Aethylstrychnintrijodid $C_{21}H_{22}N_2O_2, C_2H_5, J_3$.

Bromäthylenstrychnintrijodid $C_{21}H_{22}N_2O_2, C_2H_4Br . J_3$. Glänzende braune Blätter, isomorph mit der Aethylverbindung.

Amylstrychnintrijodid $C_{21}H_{22}N_2O_2, C_5H_{11}, J_3$.

Amylstrychninpentajodid $C_{21}H_{22}N_2O_2, C_5H_{11}, J_5$. Fast schwarze, diamantglänzende Prismen. Weder aus Methyl-, Aethyl-, Bromäthylenstrychnin, noch aus Strychnin selbst liefs sich ein Pentajodid erhalten.

Brucintrijodid $C_{23}H_{26}N_2O_4, HJ_3$. Diamant-, fast metallglänzende, braunviolette, Centimeter lange, prismatische Krystalle. Schmilzt über 260° unter Zersetzung.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 526.

Brucindijodid $C_{23}H_{26}N_2O_4HJ_2$. Scheidet sich aus einer mit Jodkalium versetzten salzs. Brucinlösung beim Stehen in langen rothgelben Nadeln ab. Ist wahrscheinlich als ein Doppelsalz von Jodid und Trijodid zu betrachten. Superjodide.

Methylbrucintrijodid $C_{23}H_{26}N_2O_4$, $CH_3J_3$. Braune diamantglänzende Tafeln. Schmelzp. 140 bis 142⁰.

Methylbrucinpentajodid $C_{23}H_{26}N_2O_4$, $CH_3J_5$. Dunkelbraune, diamantglänzende, rectanguläre Prismen.

Aethylbrucintrijodid $C_{23}H_{26}N_2O_4$, $C_2H_5J_3$. Undeutlich entwickelte Krystalle, welche in Masse gesehen reducirtem Kupfer ungemein ähnlich sind. Es scheint ein Doppelsalz von Jodid und Pentajodid zu sein.

Aethylbrucinpentajodid $C_{23}H_{26}N_2O_4$, $C_2H_5$, $J_5$. Dunkelgrüne, metallglänzende, gewöhnlich gerad abgeschnittene, vierseitige Prismen. Schmilzt bei 106 bis 108⁰ und verliert gleichzeitig Wasser.

Amylbrucintrijodid $C_{23}H_{26}N_2O_4$, $C_5H_{11}$, $J_3$. Wurde aus Chloramylbrucin (farblose, fett- bis perlglänzende Krystallschuppen) erhalten. Braune diamantglänzende Krystallblättchen.

Amylbrucinhexajodid $C_{23}H_{26}N_2O_4$, $C_5H_{11}J_6$. Bläulichgrüne, gewöhnlich parallel zusammengewachsene Nadeln oder kurze flächenreihe Formen.

Allybrucintrijodid $C_{23}H_{26}N_2O_4$, $C_3H_5$, $J_3$. Aus Jodallylbrucin erhalten. Braune diamantglänzende Blätter.

Allylbrucinpentajodid $C_{23}H_{26}N_2O_4 . C_3H_5J_5$, $H_2O$ (1). Goldgrüne, metallisch glänzende, mehrere Centimeter lange Prismen.

Piperintrijodid $C_{34}H_{38}N_2O_6HJ_3$. Durch Vesmischen einer heifsen Lösung von Piperin in salzsäurehaltigem Weingeist mit einer wässerigen Lösung von Jod (2 Atome) in Jodkalium erhalten. Schöne stahlblaue, metallglänzende, sehr lange Nadeln.

(1) Aus einem von Menier in Paris bezogenen Igasurin konnten nur Brucinverbindungen erhalten werden.

Superjodide.

Atropintrijodid $C_{17}H_{23}NO_3HJ_3$. Durch Zusatz von Jodkalium zu einer salzs. Lösung von Atropin bei längerem Stehen erhalten. Braune diamantglänzende Prismen. Vielleicht ein Doppelsalz von Jodid und Pentajodid.

Atropinpentajodid $C_{17}H_{23}NO_3HJ_5$. Durch Zusatz von Jod in Jodkalium zu salzs. Atropin erhalten. Schöne bläulichgrüne, metallglänzende Nadeln und Blätter.

Berberintrijodid $C_{20}H_{17}NO_4HJ_3$. Entsteht durch Fällen von salzs. Berberin mit Jod in Jodkalium. Lange dünne braune, diamantglänzende Nadeln.

Theobromintetrajodid $C_7H_8N_4O_2HJ_4$. Bildet sich bei längerem Stehen einer jodkaliumhaltigen Lösung von salzs. Theobromin. Große diamantglänzende, schwarzbraune Prismen und Pyramiden.

Teträthylphosphoniumtrijodid $P(C_2H_5)_4J_3$. Braune diamantglänzende, häufig mehr als 10 cm lange und 2 bis 3 cm breite Blätter. Schmelzp. 66 bis 67°.

Teträthylarsoniumtrijodid (1). Lange braune diamantglänzende Blätter. Die Quecksilberdoppelsalze der Ammonium-, Phosphonium- und Arsoniumteträthyljodide sind isomorph.

Teträthylstiboniumtrijodid. Aus einer wässerigen Lösung von $Sb(C_2H_5)_4J$ mit überschüssigem JH bildeten sich beim Stehen an der Luft schöne, metallisch grüne, sehr lange Krystallgruppen.

Triäthylsulfinsuperjodid konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Die Superjodide der synthetisch gebildeten Basen bilden durch einfache Doppelzersetzung eine Reihe krystallisirter, sehr schöner Doppelsalze, worin Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon isomorph auftreten. Ihre allgemeine Formel ist : $3R(C_2H_5)_4R', 2BiR'_3$ wo R = N, P, As oder Sb, R' = J, Br, Cl. Die Jodverbindungen sind roth, bis-

(1) Vgl. Cahours, Jahresber. f. 1860, 370.

weilen und zumal in gröfseren Krystallen bräunlichroth, die Bromverbindungen gelb, selten bräunlichgelb, die Chlorverbindungen farblos. Alle bilden regelmäfsige sechseckige Tafeln oder kurze sechsseitige Prismen mit der basischen Endfläche. Andere Formen sind äufserst selten. Die Krystallblätter haben Diamantglanz und halten öfter mehrere Millimeter im Durchmesser. In Bezug auf die Einzelbeschreibung verweisen wir auf die Abhandlung.

Die Abhandlung von H. Schiff (1) über die Synthese des Coniins ist schon im vorigen Jahresbericht S. 817 besprochen. Coniin, Synthese.

A. Barbaglia (2) hat ein Verfahren zur Darstellung des noch wenig bekannten Buxins (3) angegeben. Buxin. Die Blätter und grünen Zweige des Buxus sempervirens werden mit Schwefelsäure ausgezogen, die saure Lösung mit kohlens. Natron oder Kalk im Ueberschufs gefällt und der wohl gewaschene und getrocknete Niederschlag mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nachdem man den Alkohol abdestillirt hat wird der Rückstand wieder mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und nach Boldassere Pavia das Parabuxin entfernt. Das Buxinsulfat wird dann bei 40 bis 50° durch überschüssiges kohlens. Natron zersetzt und der wohl gewaschene Niederschlag in Wasser suspendirt, während man Kohlensäure durchleitet, wodurch er gelöst wird. Durch Kochen der erhaltenen Lösung schlägt sich ein Harz nieder, während kohlens. Buxin in Lösung bleibt. Durch Ammoniak wird das Buxin vollkommen weifs daraus gefällt.

In 100 Th. eines zu Hancock, Vermont (Nordamerika), Opium. gewonnenen Opium fand William Procter (4) 15·75

(1) Ann. Chem. Pharm. **157**, 352; Ann. chim. phys. [4] **22**, 373; Gazz. chim. ital. 1871, 46. — (2) Rendiconti del R. Istituto Lombardo 1871, **4**, 229 durch Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 757; Gazz. chim. ital. 1871, 386. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 820. — (4) Arch. Pharm. [2] **142**, 237.

Morphin, 2·00 Narcotin, 5·25 Meconsäure, 11·00 Caoutchouc, fette Substanzen und Harze, 22,00 unlösliche Substanz, 38·50 in Wasser lösliche Substanzen anderer Natur als Salze des Morphins und Narcotins, 5·00 Wasser.

Opiumbasen. O. Hesse (1) beschreibt eine Methode, um die neuen Opiumalkaloïde (2), welche nach der Abscheidung des Morphins durch das Verfahren von Robertson-Gregory noch in der Mutterlauge bleiben, gewinnen zu können. Die Lauge wird zunächst mit dem gleichen Volum kalten Wassers verdünnt, mit Ammoniak im Ueberschufs gefällt, die klare Lösung mit Aether extrahirt und dieser in der Weise weiter behandelt, wie diefs Jahresber f. 1870, S. 822 beschrieben. Die Alkaloïde werden dadurch in zwei Theile zerlegt, nämlich in eine Partie die in Aetzlauge löslich und eine andere die darin unlöslich ist. Die alkalische Lösung giebt etwas *Lanthopin*, dagegen kein Codeïn und Meconidin, indem sich letzteres stets auf diese Weise zersetzt. *Codamin* konnte in geringer Quantität erhalten werden. *Laudanin* läfst sich leicht auf die Weise gewinnen, dafs man die Lösung mit Ammoniak ausfällt, den harzigen Rückstand in möglichst wenig siedendem Alkohol löst und aus den anschiefsenden weifsen Krystallen mit HJ (mit welcher Laudanin eine schwer lösliche Verbindung bildet) diefs Alkaloïd abscheidet. Dem Laudanin kommt nicht, wie früher (3) angegeben, die Formel $\text{Θ}_{20}H_{25}N\text{Θ}_3$ zu, sondern $\text{Θ}_{20}H_{25}N\text{Θ}_4$. Es schmilzt bei 166°. Auch Codamin läfst sich durch sein Verhalten gegen HJ und AgJ völlig rein darstellen. Die Formel ist noch nicht sicher ermittelt, nach einer Analyse würde sie $\text{Θ}_{20}H_{23}N\text{Θ}_4$ sein. Schmelzpunkt 126° (statt früher 121°). — Aus dem oben erwähnten, in Aetzlauge unlöslichen Niederschlage wurde durch

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 693; N. Jahrb. Pharm. **36**, 150; Arch. Pharm. [2] **148**, 29; Bull. soc. chim. [2] **16**, 344; Ann. Chem. Pharm. Suppl. **8**, 261. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 822. — (3) Jahresber. f. 1870, 823.

Auflösen in Essigsäure und Neutralisiren bei Gegenwart von etwas Alkohol Papaverin und Narcotin ausgefällt, welche durch Oxalsäure getrennt wurden. Für das *Narcotin* ergab sich die von Matthiessen und Foster (1) ermittelte Formel $C_{22}H_{23}NO_7$. Es schmilzt bei 176° anstatt 170° und bildet mit Platinchlorid das Doppelsalz $(C_{22}H_{23}CO_7HCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$. Das *Papaverin* $C_{21}H_{21}NO_4$ löst sich, wenn es absolut rein ist und nur kleine Mengen Alkaloïde angewandt werden, in reiner concentrirter Schwefelsäure farblos, erwärmt sich aber die Säure mit dem Alkaloïd, so tritt eine schwach blaue Färbung ein. Die Lösung des Papaverins in concentrirter Schwefelsäure giebt auf Zusatz von Wasser eine harzige, nach kurzer Zeit erstarrende Fällung von Papaverinsulfat, eine Reaction, die keinem anderen Alkaloïde zukommt. Läfst man nach den Angaben von E. L. Mayer (2) Chlorzink auf unreines Papaverin einwirken, so werden die Verunreinigungen zerstört und es resultirt reines Papaverinchlorhydrat. Das von Mayer beschriebene neue Derivat $C_{40}H_{42}N_2O_7$ existirt also nicht. Verdünnte Salpetersäure führt das Papaverin leicht in *Nitropapaverin* $C_{21}H_{20}(NO_2)O_4 + H_2O$ über, das in farblosen, äufserst dünnen, bei 163° schmelzenden Prismen erhalten werden kann, die sich am Licht rasch gelb färben. Diese Substanz bildet mit Säuren hübsch krystallisirende Salze, z. B. $C_{21}H_{20}(NO_2)O_4, C_2H_2O_4 + 2H_2O$, sie ist isomer mit Nitrokryptopin, aber, wie es scheint, nicht damit identisch. Aus der essigs. Lösung, aus welcher Narcotin und Papaverin abgeschieden, wurden noch *Kryptopin* $C_{21}H_{23}NO_5$, *Protopin* $C_{20}H_{19}NO_5$, *Laudanosin* $C_{21}H_{27}NO_4$ und *Hydrocotarnin* $C_{12}H_{15}NO_3$ erhalten. Neben Cryptopin kommt wahrscheinlich noch ein anderes, wahrscheinlich homologes Alkaloïd das *Deuteropin* $C_{20}H_{21}NO_5$, vor. Das *Kryptopin* schmilzt bei 217°, löst sich leicht in Opiumbasen.

(1) Jahresber. f. 1861, 539. — (2) Vgl. diesen Bericht S. 776.

Opiumbasen. Chloroform, schwer in Alkohol, nicht in Aether, reagirt stark basisch, neutralisirt die Säuren und liefert damit Salze, die fast durchgehends anfänglich gelatiniren, späterhin jedoch in Krystallen anschiefsen. *Protopin* gleicht sehr dem vorigen Alkaloïd; seine Salze gelatiniren nicht, es schmilzt bei 202° und ist ebenfalls schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. *Laudanosin* löst sich schwer in kaltem, leicht in warmem Benzin und bildet farblose, bei 89° schmelzende Prismen. Auch in Alkohol und Aether ist es löslich. Reagirt basisch, neutralisirt die Säuren und bildet insbesondere mit HJ ein schwer lösliches Salz. *Hydrocotarnin* krystallisirt in grofsen farblosen Prismen mit $^1/_2$ $H_2\Theta$ Krystallwasser, schmilzt bei 50° und giebt dann das Krystallwasser ab. Bei 100° ist es unter theilweiser Zersetzung flüchtig, bei höherer Temperatur entwickeln sich der rohen Carbolsäure ähnlich riechende Dämpfe. Löst sich leicht in Aether und Alkohol. Zu concentrirter Schwefelsäure verhält es sich gerade wie das Narcotin. Reagirt basisch und bildet mit Säuren sehr leicht lösliche Salze. Diese Alkaloïde lassen sich am besten durch die Färbungen, welche sie eisenoxydhaltiger Schwefelsäure ertheilen, von einander unterscheiden.

Morphium-hydrocyanat. Nach J. M. Maisch (1) fällt eine Lösung von reinem Cyanammonium aus neutralen Morphiumsalzlösungen (selbst bei $^1/_{1500}$ Verdünnung) einen krystallinischen, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag von Morphiumhydrocyanat.

Essigs. Morphin. J. M. Maisch (2) bespricht die Thatsache, dafs sich in den wässerigen Auflösungen der officinellen Alkaloïdsalze, insbesondere des essigs. Morphins, leicht flockige Ausscheidungen bilden. Er beobachtete, dafs in einer Auflösung des letzteren Salzes fast alle Essigsäure verschwun-

(1) Pharm. J. Trans. [3] **1**, 1005. — (2) N. Rep. Pharm. **20**, 226; Arch. Pharm. [2] **146**, 118; Pharm. J. Trans. [3] **1**, 664.

den war und das Morphin sich in Krystallen abgeschieden hatte.

Morphin gegen Chloressigsäure. Durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Morphin erhielt H. Huppert (1) eine in Wasser leicht lösliche krystallisirende Substanz, welche sich der S. 700 beschriebenen Verbindung anzuschliefsen scheint. Aehnliche Versuche mit Harnstoff lieferten weniger günstige Resultate. Es entstand keine Hydantoïnsäure, sondern nur Glycolsäure und Chlorammonium.

Morphinderivate. E. L. Mayer (2) hat die Einwirkung verschiedener Verbindungen auf Morphin studirt. In der Hoffnung, letzterem die Elemente des Wassers zu entziehen, wurde dasselbe zuerst mit einer bei circa 150° C. gesättigten Lösung von Chlorcalcium zusammengebracht, jedoch ohne Erfolg. Durch Einwirkung einer bei 200° siedenden Chlorzinklösung auf eine heifs gesättigte Lösung von salzs. Morphin bei 110° entstand *Apomorphin*, bei 170° ein braunes zähflüssiges basisches Product unbekannter Natur. Durch Einwirkung eines sehr raschen (aus Salpetersäure und arseniger Säure erhaltenen) Stromes salpetriger Säure auf in Wasser suspendirtes reines Morphin (30 : 1) wurde ein gelbes bis rothgelbes Krystallpulver (A) erhalten, welches die Zusammensetzung $C_{17}H_{18}(NO)NO_3 + H_2O$ besitzt. Es giebt mit Eisenchlorid auch nach gehörigem Auswaschen eine schwarze Färbung und verliert bei 125° das eine Mol. Wasser. Durch allmäliges Lösen dieser Substanz in bedeutenden Mengen Alkohol und Abdestilliren desselben entstand eine Verbindung $C_{17}H_{18}(NO)NO_6, 2H_2O$ (B), durch Kochen mit Wasser entwickelte sich ein geruchloses Gas und das Filtrat setzte einen feinen Niederschlag (C) ab. Der nach mehrfachem Auskochen gebliebene Rückstand (D) hatte, nachdem er durch Auflösen in grofsen Mengen Al-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 879. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 121; Bull. soc. chim. [2] 15, 290.

Morphinderivate.

kohol und Abdestilliren gereinigt war, eine Zusammensetzung, die zu der Formel $C_{17}H_{19}NO_4$ oder $C_{17}H_{18}NO_4$ führte. Wird Körper A mit einem Gemisch von $^1/_3$ concentrirter Schwefelsäure und $^2/_3$ Wasser kalt übergossen, so entwickeln sich stürmisch Dämpfe, die an der Luft roth werden und es bildet sich eine in der entstehenden Flüssigkeit unlösliche Substanz (E). Ganz ähnlich verhält sich D, es entweicht hierbei ein geruchloses Gas. Der so erhaltene Körper (F) ist mit E identisch. Eisenchlorid giebt bei beiden Körpern keine Reaction. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich gelb, mit einem Stich ins Roth. Die Analyse führte zu Zahlen, welche zu der Formel $2(C_{17}H_{19}NO_3), 2H_2O, H_2SO_4$ oder $2(C_{17}H_{18}NO_3), 2H_2O, H_2SO_4$ führten. Durch Ammoniak wird die Base selbst in feinster Zertheilung gefällt; sie giebt mit Eisenchlorid schwarze Färbung, ist aber noch nicht genauer untersucht. Mayer hält es für unwahrscheinlich, daſs der von Ihm erhaltene Körper A salpetrigs. Morphin sei, auch scheinen Ihm verschiedene Gründe dagegen zu sprechen, daſs D identisch sei mit Schützenberger's (1) Oxymorphin. — Durch Einwirkung von Chlorkalk auf eine Lösung von Morphin in verdünnter überschüssiger Chlorwasserstoffsäure wurden grünliche Flocken erhalten, die nach dem Lösen in Alkohol, Ausfällen mit Wasser, Lösen in Aether und Abdestilliren des letztern (wodurch sich die Flocken in ein krystallinisch erstarrendes Oel verwandelten) bei der Analyse zu der Formel $C_{17}H_{16}Cl_3NO_{10}$ führten. — Durch Einwirkung von einer bei 190° gesättigten Chlorzinklösung auf chlorwasserstoffs. *Papaverin* bei 115° wurde ein Körper von der Zusammensetzung $C_{40}H_{42}N_2O_7, 2HCl$ erhalten, der später genauer beschrieben werden soll.

Narcotin gegen Schwefelsäure.

Nach E. Armstrong (2) bildet sich durch Erhitzen

(1) Jahresber. f. 1865, 446. — (2) Chem. Soc. J. [2] **9**, 56; Ann. Chem. Pharm. **159**, 387; Zeitschr. Chem. 1871, 195; Bull. soc. chim. [2] **15**, 288.

von Narcotin mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volume $H_2\Theta$ und $H_2S\Theta_4$) auf dem Wasserbade *Dimethyl-Nornarcotin* $C_{21}H_{21}N\Theta_7$ nach der Gleichung :



$$C_{23}H_{23}N\Theta_7 + H_2S\Theta_4 = C_{21}H_{21}N\Theta_7 + CH_3HS\Theta_4.$$

Die Methylschwefelsäure wird gleich weiter in Schwefelsäure und Methylalkohol zersetzt. Diese Reaction verläuft nahezu glatt, wenn man das Erhitzen unterbricht, sobald die Masse eben Fleischfarbe angenommen. Durch weiteres Erhitzen läſst sich noch ein zweites und wahrscheinlich ein drittes Methylatom aus dem Narcotin entfernen, doch das Product ist sehr unrein. — Codeïn in derselben Weise behandelt, liefert, wenn man so lange erhitzt, bis der durch kohlens. Natrium in einer Probe entstehende Niederschlag nicht mehr merklich zunimmt, eine dem Codeïn isomere Base, welche durch kohlens. Natron als schneeweiſses amorphes Pulver gefällt wird. Das *salzs. Salz* krystallisirt in concentrisch gruppirten hexagonalen Pyramiden, die ihre beiden Moleküle Krystallwasser bei 100° verlieren, während salzs. Codeïn nur $^3/_4$ seines Wassers bei 108 und $^1/_4$ erst bei 120° verliert. Das *Platinsalz* der neuen Base ist ganz amorph und wird bei 100° wasserfrei, während das Codeïnsalz krystallinisch ist und bei 100° nicht wasserfrei wird. Bei weiterem Erhitzen mit Schwefelsäure verliert das Codeïn Wasser und wahrscheinlich Methyl, doch sind diese Producte von Armstrong nicht weiter untersucht.

Codeïn gegen Schwefelsäure.

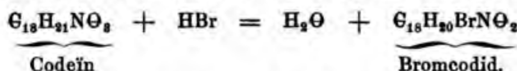
A. Wright (1) hat die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure auf Codeïn untersucht. Codeïn wurde mit dem drei- bis sechsfachen seines Gewichtes Bromwasserstoffsäure (1·5 spec. Gew.) im Wasser-

Codeïn gegen Brom- und Jodwasserstoffsäure.

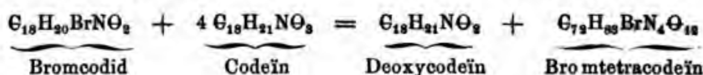
(1) Chem. News **23**, 183, 302; **24**, 255 u. 267; Lond. R. Soc. Proc. **19**, 371, 504; **20**, 8; Bull. soc. chim. [2] **15**, 289; **16**, 343; Zeitschr. Chem. 1871, 196; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 283, 627, 862; Pharm. J. Trans. [3] **1**, 367, 386; **2**, 84, 104, 485, 505, 524.

Codeïn gegen Brom- und Jodwasserstoffsäure.

bade erhitzt und sobald Brommethyl entstand die Operation unterbrochen. Mit kohlens. Natron versetzt, bildete sich dann ein dichter weifser Niederschlag, der aus wenigstens drei Körpern : Bromcodid $C_{18}H_{20}BrNO_2$, Deoxycodeïn $C_{18}H_{21}NO_2$ und Bromtetracodeïn $C_{72}H_{83}BrN_4O_{12}$ bestand :



$$\underbrace{C_{18}H_{21}NO_2}_{\text{Codeïn}} + HBr = H_2O + \underbrace{C_{18}H_{20}BrNO_2}_{\text{Bromcodid.}}$$



$$\underbrace{C_{18}H_{20}BrNO_2}_{\text{Bromcodid}} + \underbrace{4\,C_{18}H_{21}NO_2}_{\text{Codeïn}} = \underbrace{C_{18}H_{21}NO_2}_{\text{Deoxycodeïn}} + \underbrace{C_{72}H_{83}BrN_4O_{12}}_{\text{Bromtetracodeïn}}$$

Das *bromwasserstoffs. Bromcodid* bildet eine nicht krystallisirbare gummiartige Masse; es wird durch Ausziehen des durch kohlens. Natron erhaltenen Niederschlages mit Aether, Schütteln der ätherischen Lösung mit Bromwasserstoffsäure, fractionirte Fällung u. s. w. rein erhalten. Das freie Bromcodeïn konnte, seiner leichten Veränderlichkeit halber, nicht abgeschieden werden. Läfst man eine wässerige Lösung von bromwasserstoffs. Codeïn einige Tage stehen, so entsteht ein feinkrystallinischer Absatz von *bromwasserstoffs. Deoxycodeïn* $C_{18}H_{21}NO_2 + HBr$, welcher aus Wasser umkrystallisirt, minutiöse schneeweifse Krystalle bildet. Die Lösungen des Deoxycodeïns ergaben mit kohlens. Natron einen weifsen, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslichen Niederschlag, der sich an der Luft schnell färbte und schliefslich dunkelgrün wurde. Die Reactionen desselben mit Eisenchlorid, mit Salpetersäure und dichroms. Kali und Schwefelsäure sind dieselben, wie die des Apomorphins, doch sind die physiologischen Wirkungen von denen des letzteren verschieden, indem $^3/_{10}$ Grain des Hydrobromids bei einem Hunde kein Erbrechen veranlafsten. Die dritte Base ist in Aether unlöslich und läfst sich dadurch von den anderen trennen. Das flockige *bromwasserstoffs. Salz* $C_{72}H_{83}BrN_4O_{12} + 4BrH$ bildet sich durch Fällen seiner Lösung in verdünnter Bromwasserstoffsäure durch concentrirte Säure; Sodalösung erzeugt damit einen weifsen, an der Luft sich rasch dunkel färben-

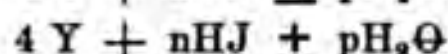
den Niederschlag der freien Base. Wird das rohe Bromtetracodeïn, welches beim Behandeln mit Aether zurückbleibt, anstatt mit Bromwasserstoffsäure mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so entsteht ein flockiges *salzs. Salz* $C_{72}H_{83}ClN_4O_{12} + 4HCl$, aus dessen Lösung kohlens. Salz *Chlortetracodeïn* fällt, welches gleichfalls an der Luft rasch Sauerstoff absorbirt. Durch Einwirkung von wässeriger Bromwasserstoffsäure auf Bromtetracodeïn bildet sich Brommethyl und eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{68}H_{75}BrN_4O_{12}$, welche Wright als Bromtetramorphin bezeichnet, weil sie ihrer Zusammensetzung nach zum Morphin in derselben Beziehung steht, wie Bromtetracodeïn zu Codeïn. Dasselbe ist dem Bromtetracodeïn sehr ähnlich und giebt bei längerer Einwirkung von Salzsäure Chlortetracodeïn, bei kürzer dauernder Behandlung dagegen eine Verbindung $C_{70}H_{79}ClN_4O_{12} + 4HCl$. Durch 5 bis 6 Stunden lange Einwirkung von wässeriger Bromwasserstoffsäure auf Bromcodeïn bildete sich Brommethyl, hydrobroms. Bromtetramorphin und *Deoxymorphin* $C_{17}H_{19}NO_2$, welch letztere Base in ihren Eigenschaften sich dem Deoxycodeïn ganz gleich verhält. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (1) bei Gegenwart von Phosphor auf Codeïn erhält man das eine oder das andere dreier Producte, welche sich von einer mehr Wasserstoff als das Morphin enthaltenden Base herleiten, unter gleichzeitiger Abscheidung des achtzehnten Theiles des Kohlenstoffs des Codeïns in Form von Jodmethyl. Bei der Einwirkung von Wasser auf diese Producte und der weiteren Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die secundären Körper erhält man eine Reihe von Verbindungen, welche mit den drei ursprünglichen durch die eine oder die andere der allgemeinen Formeln

Codeïn gegen Brom- und Jodwasserstoffsäure.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 830.

Codeïn gegen Brom- und Jodwasserstoffsäure.


$$4\,X + nHJ \pm pH_2\Theta$$


$$4\,Y + nHJ \pm pH_2\Theta$$

ausgedrückt werden können, wenn


$$X = C_{17}H_{21}N\Theta_3, \quad Y = C_{17}H_{21}N\Theta_2.$$

Wright stellt diese durch die oben erwähnten Reactionen erhaltenen Körper folgendermafsen zusammen :

| | | |
|---|---|---|
| a) | Codeïn mit HJ und P auf 100° erhitzt | $C_{68}H_{86}J_2N_2\Theta_{12}$, 4 HJ. |
| b) | Dieselben Substanzen auf 110 bis 115° erhitzt . . . . . . . | $C_{68}H_{82}J_2N_4\Theta_{10}$, 4 HJ. |
| c) | a mit $H_2\Theta$ oder $Na_2C\Theta_3$ behandelt | $C_{68}H_{81}JN_4\Theta_{10}$, 4 HJ. |
| d) | Freie Base von c) . a) behandelt mit $Na_2C\Theta_3$ . . . . . . . . . | $C_{68}H_{81}JN_4\Theta_{10}$. |
| e) | Weitere Einwirkung von $H_2\Theta$ auf c) | $C_{68}H_{80}N_4\Theta_{10}$, 4 HJ. |
| f) | Einwirkung von HJ auf e) . . . | $C_{68}H_{107}J_3N_4\Theta_{22}$, 4 HJ. |
| g) | Codeïn, HJ und P auf 135° erhitzt | $C_{68}H_{82}J_2N_4\Theta_6$, 4 HJ. |
| h) | Einwirkung von $H_2\Theta$ auf g) . . | $C_{68}H_{88}N_4\Theta_{10}$, 4 HJ. |
| i) | Einwirkung von JH auf h) . . | $C_{68}H_{89}JN_4\Theta_{10}$, 4 HJ. |
| j) | Einwirkung von JH auf a) . . . | $C_{68}H_{108}J_3N_4\Theta_{16}$, 4 HJ. |

Chinin gegen JK und $FeCl_3$.

Nach J. M. Maisch (1) entsteht bei Zusatz von Eisenchlorid zu einer Auflösung von Jodkalium und schwefels. Chinin ein dunkelbrauner Niederschlag. Die Angabe Righini's, dafs doppelt-schwefels. Chinin mit Jodkalium einen rothen pulverigen Niederschlag gebe, ist nach Ihm nicht richtig.

Cinchonin und Chinin gegen Salzsäure.

W. Zorn (2) hat durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Cinchonin und auf Chinin beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 140 bis 150° chlorhaltige Verbindungen erhalten, die Er später beschreiben will. Auch Jodwasserstoffsäure hat Er auf schwefels. Cinchonin einwirken lassen.

Neues Alkaloïd der Chinarinde.

D. Howard (3) hat ein neues Alkaloïd in der Chinarinde gefunden, welches sich durch die aufserordentliche

(1) N. Rep. Pharm. **20**, 229; Arch. Pharm. [2] **146**, 121. — (2) J. pr. Chem. [2] **4**, 44; Pharm. J. Trans. [3] **2**, 309; Bull. soc. chim. [2] **16**, 347. — (3) Chem. Soc. J. [2] **9**, 61; Zeitschr. Chem. 1871, 181; Pharm. J. Trans. [3] **1**, 845; Bull. soc. chim. [2] **15**, 293.

Neues Alkaloïd der Chinarinde.

Leichtlöslichkeit seiner Salze von den anderen Chinabasen unterscheidet. Die nach Ausscheidung des schwefelsauren Chinins in den Mutterlaugen noch enthaltenen Alkaloïde werden durch Lösen in Aether ausgezogen, nach dem Verdunsten der Rückstand mit Oxalsäure in möglichst wenig Wasser gelöst und das auskrystallisirende Salz durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Das *Platinsalz* bildet, durch Fällung erhalten, ein krystallinisches Pulver, aus seiner Lösung in Salzsäure abgeschieden, gut ausgebildete Krystalle. Es ist isomerisch mit dem Chininsalz, aber wasserfrei, während das Chininplatinchlorid 1 Mol. Krystallwasser enthält. Es ist in Wasser und kalter Salzsäure fast unlöslich, in heifser Salzsäure schwerlöslich und eignet sich am Besten zur Analyse. Das *oxals. Salz* $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)C_2H_2O_4 + 9H_2O$ krystallisirt am leichtesten, wird aber durch den Einflufs von Luft, Licht und Wärme sehr leicht verändert. Das schwefels., weins., citronens., phosphors. und essigs. Salz sind aufserordentlich leicht lösliche, halbkrystallinische Massen. Das Alkaloïd selbst, durch Fällen einer Salzlösung mit Kali- oder Natronlauge erhalten, ist ein gelbliches, nicht erstarrendes Oel, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Chlorwasser und Ammoniak giebt es die grüne Chininreaction. Beim Erwärmen mit Salpetersäure nimmt selbst eine stark verdünnte Lösung eine tief gelbgrüne Farbe an.

Pfeilgifte.

M. Löhr (1) giebt eine Zusammenstellung von dem seither über die Pfeilgifte Bekannten.

Beständigkeit des Strychnins.

E. Heintz (2) brachte etwas Strychninnitrat (es war nicht gewogen) in ein Stück Rindsbraten von der Gröfse einer Pflaume und bewahrte diefs $^1/_2$ Jahr im Zimmer unter öfterem Besprengen mit Wasser und später 1 Jahr im Keller auf. Es konnte dann nach den verflossenen $1^1/_2$ Jahren in der Hälfte des Fleisches nach der Methode von

(1) Arch. Pharm. [2] **147**, 40. — (2) Arch. Pharm. [2] **146**, 126.

Otto noch mit Sicherheit Strychnin nachgewiesen werden. Eben so in der anderen Hälfte nach drei Jahren.

Blaus. Strychnin.

Nach W. Weith (1) existirt eine Verbindung von Blausäure mit Strychnin, die in verschiedenen Lehrbüchern beschrieben, nicht. Die verschiedensten Methoden, die zu dessen Darstellung angewandt wurden, blieben völlig fruchtlos.

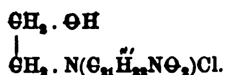
Strychnin gegen salzs. Aethylenoxyd.

R. Messel (2) hat salzs. Aethylenoxyd auf Strychnin und auf Chinin einwirken lassen und die mit ersterem erhaltenen Resultate mitgetheilt. 10 g gepulvertes Strychnin wurden mit 2·4 g salzs. Aethylenoxyd und Weingeist in einer verschlossenen Glasröhre auf 120 bis 160° ungefähr einen Tag lang erhitzt, dann der Inhalt der Röhre mit Weingeist ausgespült, durch Erwärmen in einer Porcellanschale der Weingeist entfernt und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen. Hierbei blieb das wenige unzersetzte Strychnin zurück, während das leicht lösliche *Strychninoxäthylchlorid* $C_{23}H_{26}N_2O_3 . HCl + H_2O$ aus der concentrirten Lösung in weifsen seideglänzenden Büscheln auskrystallisirte. Platinchlorid fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen derselben ein krystallinisches, schön orangefarbenes *Doppelsalz*. Chromsaures Kali und concentrirte Schwefelsäure färben die wässerige Lösung schön violett; bei längerem Stehen verschwindet die Farbe wieder. Durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure giebt die Verbindung eine ähnliche Reaction wie Strychnin. Bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure entsteht nach Zusatz von Wasser eine gelbe Flüssigkeit, die durch Zinnchlorür in Roth übergeführt wird. Eine concentrirte Lösung des Chlorids giebt mit Schwefelcyankalium nach 12stündigem Stehen grofse durchsichtige Krystalle, mit Jodkalium lange durchsichtige Krystallnadeln. Das Strychninoxäthyl-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 527; Zeitschr. Chem. 1871, 571; Bull. soc. chim. [2] **16**, 344. — (2) Ann. Chem. Pharm. **157**, 7.

*Strychnin gegen salzs. Aethylenoxyd.*

chlorid schmeckt anfänglich süfs, hintennach bitter; bei starker Verdünnung ist nur der süfse Geschmack zu bemerken. Es wirkt stark lähmend auf die motorischen Nerven. Durch Ausfällen des Chlors mit salpeters. Silber entstehen harte Krystallnadeln des *Strychninoxyäthylnitrats,* durch Kochen mit schwefels. Silber weifse grofse Krystalle des *Sulfats* $(C_{23}H_{27}N_2O_3)_2SO_4 + 2H_2O$. Das *Strychninoxäthylhydrat* $C_{23}H_{28}N_2O_4$ entsteht (jedoch so nicht in ganz reinem Zustande) durch Behandlung der wässerigen Lösung des Chlorids mit Silberoxyd in der Kälte, wird aber am Besten dargestellt durch Ausfällen des Sulfats durch eine kochend gesättigte Barytlösung, Ausfällen des überschüssigen Baryts durch wenige Blasen von Kohlensäure, Eindampfen, Ausziehen mit Weingeist und Fällung der Lösung durch Aether. Es schlägt sich zunächst eine geringe Menge eines braunen amorphen Körpers nieder, der sich an der Wand des Gefäfses fest ansetzt, so dafs die fast völlig entfärbte Flüssigkeit klar abgegossen werden kann. Durch weiteren Zusatz von Aether scheidet sich besonders beim Schütteln die freie Base in blendend weifsen, zu kleinen Büscheln vereinigten Krystallen ab. — Messel schlägt folgende Structurformel für das Strychninoxäthylchlorid (nach Analogie mit dem Cholin) vor:




*Strychnin gegen Monochloressigsäure.*

P. Römer (1) hat auf Veranlassung von A. Strecker das Verhalten des Strychnins gegen Monochloressigsäure untersucht. 3 Th. feingepulvertes Strychnin wurden mit 1 Th. Monochloressigsäure 5 Stunden lang auf 180° erhitzt, die dicke zähe etwas gebräunte Masse nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt, um unverändertes Strychnin auszufällen und die filtrirte Lösung

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 435; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 821; Bull. soc. chim. [2] 16, 344.

Strychnin gegen Monochloressigsäure.

eingedampft. Die so erhaltenen weifsen büschelförmigen Krystalle hatten nach zweimaligem Umkrystallisiren (bei 100⁰ getrocknet) die Zusammensetzung :



Das *Platindoppelsalz* ($(\mathrm{G_{23}H_{24}N_2\Theta_4 . HCl})_2\mathrm{PtCl_4}$ ist ein in Wasser unlöslicher gelber Niederschlag. Das salpeters. und das oxals. Salz sind ziemlich schwer löslich in Wasser, die Chlorverbindung leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Chroms. Kali giebt mit einer Lösung der Base einen gelben krystallinischen Niederschlag. Die Verbindung der Base mit salpeters. Silber bildet lange farblose Nadeln, Bromwasser scheidet aus ihrer Lösung gelbe Flocken ab, auch Gerbsäure fällt sie, Silberoxyd wird aufgelöst. Die Verbindung hat Aehnlichkeit mit dem Glycocoll und unterscheidet sich vom Brucin nur durch einen Mindergehalt von 2H. In physiologischer Hinsicht verhält sich der Körper wie Strychnin.

Aconitin.

Nach H. Duquesnel (1) kann man auf folgende Weise krystallisirtes Aconitin darstellen. Die gepulverte Wurzel von Aconitum Napellus wird mit sehr concentrirtem Alkohol unter Zusatz von $^1/_{100}$ Weinsäure ausgezogen, aus der Lösung bei einer 60⁰ nicht übersteigenden Temperatur der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt. Die wässerige Lösung, welche das Aconitin als weins. Salz enthält, wird zur Entfernung fremder Körper zuerst mit Aether geschüttelt, dann das Alkaloïd durch saures kohlens. Alkali abgeschieden und durch Schütteln mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten der mit Petroleumäther vermischten ätherischen Lösung krystallisirt das Alkaloïd in farblosen rhombischen oder hexagonalen Tafeln.

(1) Compt. rend. **72**, 207; Ann. Chem. Pharm. **160**, 341; Zeitschr. Chem. 1871, 334; Pharm. J. Trans. [3] **2**, 226; Bull. soc. chim. [2] **16**, 342.

Es hat die Zusammensetzung $C_{54}H_{40}NO_{20}$ (1). Bei Gegenwart oder bei Abwesenheit von Wasser ist die Base sowohl wie ihre Salze bei 100° beständig, in Berührung mit Luft und in ihrer eigenen Extractlösung verschwindet sie schon unter 100° nach kurzer Zeit theilweise oder ganz. Bei 130° zersetzt sie sich, ohne sich theilweis zu verflüchtigen. Sie scheint zu den Glycosiden zu gehören. Aus einer Salzlösung als amorphes, sehr leichtes weifses Pulver gefällt enthält sie Wasser, welches sie ohne Aenderung ihres Aussehens bei 100° verliert. Sie ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und besonders in Chloroform, unlöslich in Wasser, in Glycerin und leichtem und schwerem Petroleum. Die Polarisationsebene lenkt sie nach links ab. Die Salze der schwach alkalisch reagirenden Base krystallisiren meistens, besonders gut das salpeters. Salz. Phosphorsäure, Gerbsäure, Jod in Jodkalium und Kaliumquecksilberjodid sind sehr empfindliche Reagentien auf Aconitin, um es aber scharf zu erkennen mufs man zu physiologischen Versuchen seine Zuflucht nehmen. Die kleinste Menge dieses Alkaloïds oder eines seiner Salze bewirkt auf der Zunge nach wenigen Minuten ein sehr charakteristisches Jucken und Prickeln, ähnlich wie das, welches die Pyrethrumwurzel bewirkt. Es ist eines der stärksten Gifte des Pflanzenreiches. Aconitin.

C. v. Schroff jun. (2) hat in einer eigenen Schrift Untersuchungen über die wirksamen Bestandtheile der verschiedenen Aconitarten mitgetheilt, in Bezug auf welche wir jedoch, da sie einen kurzen Auszug nicht zulassen, auf das Original verweisen müssen.

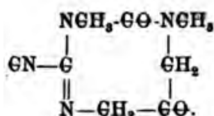
M. Tothergill (3) giebt eine Zusammenstellung des Digitalin.

(1) Im Original ist, wahrscheinlich als Druckfehler, $O_2$ statt $O_{20}$ angegeben, während die letztere Zahl aus den analytischen Daten hervorgeht. — (2) Beitrag zur Kenntnifs des Aconits, Wien 1871; im Ausz. N. Rep. Pharm. **20**, 641, 705. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **2**, 823 u. 866.

wenigen über Digitalin Bekannten, ohne jedoch in chemischer Hinsicht etwas wesentlich Neues mitzutheilen.

Caffeïdin gegen Barytumhydrat.

Nach F. Rosengarten und A. Strecker (1) ist der durch Einwirkung von Baryumhydrat auf Caffeïdin entstehende Körper nicht, wie O. Schultzen (2) angiebt, verschieden von Alanin und *Sarkosin*, sondern identisch mit letzterem. Die Kupferverbindung des Sarkosins $(C_3H_6NO_2)_2Cu + 2H_2O$ bildet tiefblaue rhombische Krystalle; Sarkosin aus Caffeïdin und aus Kreatin liefern ganz dieselbe Kupferverbindung. Auch in Kreatin liefs sich das Sarkosin aus Caffeïdin überführen. Es wurde eine wässerige Lösung desselben mit Cyanamid in concentrirter Lösung und mit wenig Ammoniak versetzt und sich selbst überlassen. Die Verhältnisse waren die von Strecker (3) bei der Bildung des Glycocyamins angewandten. Dieses Verfahren lieferte aus 100 Th. Sarkosin über 130 Th. umkrystallisirtes Kreatin, während Volhard (4) nach Seinem Verfahren nur 20 Proc. Kreatin erhielt. Die übrigen Angaben von Schultzen bestätigen Rosengarten und Strecker (5). Sie geben dem *Caffeïn* die Structurformel:




Oxycannabin.

Nach F. Bolas und H. Francis (6) hat das Oxycannabin die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}N_2O_7$.

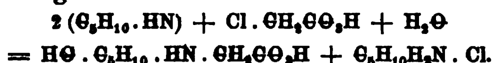
Piperidin. Essigpiperidinverbindungen.

Läfst man ein Gemisch von mindestens zwei Molekülen wässerigem Piperidin und einem Molekül Monochloressig-

(1) Ann. Chem. Pharm. **157**, 1; Zeitschr. Chem. 1871, 71; Bull. soc. chim. [2] **15**, 66. — (2) Jahresber. f. 1861, 530. — (3) Jahresber. f. 1867, 516. — (4) Jahresber. f. 1868, 685. — (5) Die richtige Formel des Calciumsalzes der Nitrosoverbindung des Körpers $C_3H_7NO_2$ ist (nach brieflicher Mittheilung von Schultzen an Strecker) $[C_3H_5(NO)NO_2]_2Cu$ + aq. — (6) Chem. News **24**, 77.

Essigpiperidinverbindungen.

säure einige Tage lang stehen, so bildet sich, nach K. Kraut (1), *Essigpiperidiniumoxydhydrat* $C_7NH_{15}O_3$ nach der Gleichung :



$$2\,(C_5H_{10}.HN) + Cl.CH_2CO_2H + H_2O$$
$$= HO.C_5H_{10}.HN.CH_2CO_2H + C_5H_{10}H_2N.Cl.$$

Man destillirt das überschüssige Piperidin ab, schüttelt den Rückstand mit Silberoxyd, fällt gelöstes Silber mit Schwefelwasserstoff, kocht so lange noch Piperidin übergeht und verdunstet zur Krystallisation. Das durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigte Essigpiperidiniumoxydhydrat krystallisirt in luftbeständigen, glasglänzenden farblosen Säulen. Dieselben sind nach Guthe's Bestimmungen rhombisch und zwar hemiëdrisch. Es reagirt völlig neutral und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unverändert; bei raschem Erhitzen tritt alkalisch reagirender Dampf auf. In Wasser ist es leicht, schwerer in Weingeist löslich. In salpeters. Lösung bildet Phosphormolybdänsäure käsige Flocken, die sich bald in einen gelben pulverigen Niederschlag verwandeln. Beim Erwärmen der Lösung von Silberoxyd in wässerigem Essigpiperidiniumoxydhydrat scheidet sich ein schöner Silberspiegel aus. Durch Auflösen von Kupferoxyd in wässerigem Essigpiperidiniumoxydhydrat entsteht eine tiefblaue Flüssigkeit, aus welcher beim Verdunsten schöne blaue glänzende Blätter der *Kupferverbindung* $Cu.2(O.C_7NH_{12}O) + 4H_2O$ anschiefsen, welche beim Stehen über Schwefelsäure ihr Wasser verlieren. *Essigpiperidiniumchlorid* $C_7H_{13}NO_2.HCl$ entsteht durch Verdunsten der Lösung des Oxydhydrats in Salzsäure als strahlige Krystallmasse. Es vereinigt sich mit Chlorgold und mit Chlorbaryum zu den Verbindungen $3(HCl, AuCl_3), 4C_7NH_{13}O_2$ und $C_{17}NH_{13}O_2, BaCl_2$.

Piperidin gegen Aethenbromid.

Nach J. W. Brühl (2) entsteht durch Einwirkung von Aethenbromid (22 g) auf Piperidin (22 g) unter heftiger

(1) Ann. Chem. Pharm. **157**, 66; Zeitschr. Chem. 1871, 73; Bull. soc. chim. [2] **15**, 236. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 738; Bull. soc. chim. [2] **16**, 305.

Piperidin gegen Aethenbromid.

Reaction eine Verbindung $C_{12}H_{26}N_2Br = (C_5H_{10})_2(C_2H_4)N_2$, 2 HBr als feste krystallinische Masse, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol und Waschen mit kaltem Alkohol und Aether rein erhalten wird. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als kleine glänzende durchsichtige und farblose rhombische Täfelchen. Sie sind geruchlos, schmecken bitter und lassen sich sublimiren. Die freie Base wird durch Erwärmen der wässerigen Lösung der Substanz mit Kalilauge als wasserhelles, bei 263° siedendes Oel erhalten, welches einen ätzenden Geschmack und äufserst stark ausgesprochene basische Eigenschaften besitzt. Es erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt bei + 4°. Die Salze krystallisiren sämmtlich gut; das *salzs.* hat die Zusammensetzung $(C_5H_{10})_2(C_2H_4)N_2$, 2 HCl. — Die monäthenirte Base verbindet sich mit Bromäthern beim gelinden Erwärmen im Wasserbade zu *Diäthendipiperidylammoniumbromid* $[(C_5H_{10})_2(C_2H_4)_2N_2]''Br_2$. Durch Behandeln mit Silberoxyd wurde diese Substanz in die Dihydroxylverbindung $[(C_5H_{10})_2(C_2H_4)_2N_2]''(OH)_2$ übergeführt, welche bei der Destillation wieder die Monäthenbase lieferte.

Eserin, Farbstoff daraus.

A. Petit (1) hat aus dem Eserin, der Base der Calabarbohnen, einen neuen blauen Farbstoff erhalten. Man sättigt das Eserin genau mit verdünnter Schwefelsäure, fügt dann Ammoniak im Ueberschufs hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. Es tritt dann successive rothe, hellrothe, rothgelbe, gelbgrüne und schliefslich blaue Färbung ein und beim Abdampfen zur Trockne bleibt eine prachtvoll blaue, in Wasser und Alkohol lösliche Substanz zurück, die in langgezogenen Prismen krystallisirt, die Seide ohne Mitwirkung von Beizmitteln und ebenso die Haut, die Nägel u. s. w. färbt. Säuren verwandeln das Blau in ein sehr schönes Purpurviolett. Die filtrirte saure Lösung ist

(1) Compt. rend. **72**, 569; Zeitschr. Chem. 1871, 416; Bull. soc. chim. [2] **16**, 168.

im durchfallenden Licht violett, im auffallenden carminroth. Wird das Eserin direct, ohne vorherige Sättigung mit Schwefelsäure, mit Ammoniak behandelt, so erhält man einen grünlichen, viel weniger löslichen Rückstand, der mit Säuren eine im durchfallenden Licht weinrothe, im auffallenden ziegelrothe trübe Lösung giebt.

---

Nach Untersuchungen von Schäfer (1) beweisen die übereinstimmenden Punkte im chemischen Verhalten bei gleicher elementarer Zusammensetzung unbestreitbar die Identität der Thiercellulose mit der Pflanzencellulose als chemischer Körper. Die einzige Verschiedenheit besteht in der gröfseren Widerstandsfähigkeit der Thiercellulose gegen die Agentien. Cellulose, Stärkmehl, Dextrin. Thiercellulose.

Th. Hartig (2) schliefst aus Beobachtungen über den Bau des Stärkmehls, 1) dafs das Bild des Mehlkorns im unveränderten Zustande nicht entfernt Aufschlufs zu geben vermag über den Bau desselben; 2) dafs die durch Quellung zur Erkenntnifs gelangenden Structurverhältnisse im Wesentlichen denen der Gewebezelle entsprechen, mit der die Mehlzelle auch in den Ernährungs-, Wachsthums- und Mehrungsvorgängen übereinstimme. Bau des Stärkmehls.

V. Griefsmayer (3) hat das Verhalten von Stärke und Dextrin gegen Jod und Gerbsäure untersucht. Filtrirter Kleister ist in fortwährender chemischer Veränderung begriffen, indem er zunächst ein durch Jod geröthet werdendes Dextrin I, dann ein gegen Jod passives Dextrin II, weiterhin Zucker und schliefslich saure Producte bildet. Stärke und Dextrin gegen Jod und Gerbsäure.

(1) Ann. Chem. Pharm. **160**, 312 bis 329. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 505. — (3) Ann. Chem. Pharm. **160**, 40; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 686.

Ueberschüssige Gerbsäure erzeugt so lange als noch unveränderte Stärke vorhanden ist einen Niederschlag, der beim Erwärmen verschwindet und beim Erkalten sich wieder einstellt. Indem bezüglich der einzelnen Versuche und Beobachtungen auf die Abhandlung verwiesen wird, sei noch erwähnt, dafs Griefsmayer die bei Einwirkung des Jods auf die Gerbsäure beobachtete Entstehung von *Ellagsäure* folgendermafsen auffafst :



$$2\,(C_7H_6O_5) + J_2 = (C_{14}H_6O_8 + 2\,H_2O) + 2\,JH.$$

---

Zucker. Zuckerarten gegen nascirenden Wasserstoff.

G. Bouchardat (1) hat durch Hydrogenation des *umgewandelten Milchzuckers,* der Lactose, Dulcit dargestellt. Eine wässerige Lösung des ersteren wurde 3 bis 4 Tage mit 2·5-procentigem Natriumamalgam behandelt unter zeitweiliger Neutralisation der Flüssigkeit durch Schwefelsäure, dann erstere genau durch letztere gesättigt, der gröfste Theil des schwefels. Natrons durch Krystallisation, der Rest durch Zufügen von 2 Volumen Alkohol entfernt und das Filtrat zum Syrup verdunstet. Nach kürzerer oder längerer Zeit setzen sich kleine Krystallwärzchen ab, die sich leicht aus Wasser umkrystallisiren lassen und die Eigenschaften des *Dulcits* $C_6H_{14}O_6$ zeigen. — Es bestehen demnach folgende entsprechende Beziehungen :

*Umgewandelter Rohrzucker* liefert durch Wasserstoffzufuhr *Mannit, beide* durch Oxydation *Zuckersäure.*

*Umgewandelter Milchzucker* liefert durch Wasserstoffzufuhr *Dulcit, beide* durch Oxydation *Schleimsäure.*

G. Bouchardat (2) fand bei genauem Studium

(1) Compt. rend. **72**, 199; Ann. Chem. Pharm. **160**, 338; Bull. soc. chim. [2] **15**, 21; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 482; Zeitschr. Chem. 1871, 349. — (2) Compt. rend. **72**, 1008; Bull. soc. chim. [2] **16**, 38; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 431.

der vorbeschriebenen Reaction, dafs sie viel complicirter ist und dafs unabhängig von den sechsatomigen Alkoholen sich unter dem Einflufs des nascirenden Wasserstoffs eine gewisse Menge von einatomigen Alkoholen bildet, darunter *Aethylalkohol, Isopropylalkohol* und ein *Hexylalkohol,* der mit dem von Erlenmeyer und Wanklyn (1) aus Mannit oder Dulcit erhaltenen identisch ist. Die Versuche erstrecken sich auf Glucose, Milchzucker und umgewandelten Milchzucker. 1) *Traubenzucker :* Eine mit ungefähr 3-procentigem Natriumamalgam allmälig unter jedesmaliger Entfernung des regenerirten Quecksilbers behandelte Lösung von 500 g Traubenzucker in 5 bis 6 l Wasser wurde nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure zu $^1/_5$ oder $^1/_6$ abdestillirt. Durch wiederholte partielle Destillation und schliefslichen Zusatz von kohlens. Kali wurde aus diesem Destillate ein Oel abgeschieden, welches sich nach dem Entwässern durch Destillation über wasserfreiem Baryt in drei Theile von den Siedepunkten 76 bis 81°, 83 bis 88° und 138 bis 145° zerlegen liefs. Der niedrigst siedende Theil gab mit concentrirter Schwefelsäure ein Gemenge von $^1/_5$ Aethylen und $^4/_5$ Propylen, mit Chromsäurelösung Aldehydgeruch. Durch Behandlung der beiden ersten mit Jodwasserstoff und Destillation wurden bei 70 bis 75° und bei 88 bis 91° siedende Jodüre geschieden, deren Jodgehalt mit den Formeln $C_2H_5J$ und $C_3H_7J$ übereinstimmte. Das bei 138 bis 145° aufgefangene Product ist ein Hydrat des Hexylalkohols; mit Jodwasserstoffsäure lieferte es bei 165 bis 170° siedendes $\beta$-Hexyljodür. Aus dem ursprünglichen Destillationsrückstand wurde eine grofse Menge *Mannit* erhalten. — 2) *Milchzucker.* Aus einer concentrirten Milchzuckerlösung wurden bei gleicher Behandlung dieselben flüchtigen Producte in gleicher Menge erhalten. Der Destillationsrückstand lieferte *Dulcit.* — 3) *Intervertirter Milch-*

Zuckerarten gegen nascirenden Wasserstoff.

(1) Jahresber. f. 1863, 518.

*zucker*. In dem Product der Wasserstoffzuführung zu diesem Körper hatte Bouchardat (1) zunächst nur *Dulcit* nachgewiesen. Durch Behandlung der Mutterlaugen mit basisch-essigs. Blei, Zersetzen des gewaschenen Niederschlags durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats erhielt man ein Gemenge von Dulcit und dem leichter löslichen und dadurch trennbaren *Mannit*, der aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Hieraus folgt, dafs der Milchzucker in analoger Weise wie der Rohrzucker sich in zwei verschiedene Zuckerarten spaltet, von denen die eine durch Wasserstoffzuführung Mannit, die andere Dulcit bildet neben den von allen Zuckerarten gelieferten einatomigen, oben aufgeführten, Alkoholen.

Zucker-Kalk.

P. Horsin-Déon (2) hat die Versuche von Peligot (3) und Anderen über die Verbindungen des Zuckers mit Kalk, insbesondere über die Abhängigkeit ihrer Löslichkeit von dem Verhältnifs von Zucker zu Kalk, von der Dichte der Lösung und von der Temperatur wiederholt. Derselbe behält sich die Bekanntmachung der Folgerungen aus den neu beobachteten Erscheinungen noch vor.

Zucker-Kalk-Kohlensäure.

Nach P. Horsin-Déon (4) kommen der Verbindung von Zucker, Kalk und Kohlensäure, hydrosucrocarbonate de chaux, folgende Eigenschaften zu : eine mit dem angewandten Kalksaccharat und mit der Temperatur wechselnde Zusammensetzung; Löslichkeit in Zuckerwasser bei Gegenwart von Kalk; Zersetzung in Kalksaccharat und Kalkcarbonat durch Zuckerwasser; Bildungsfähigkeit bei jeder Versuchstemperatur und jeder Dichte der angewandten Flüssigkeit. Die wechselnde Zusammensetzung wird durch die Zusammenstellung folgender Versuchsergebnisse veranschaulicht :

(1) Vgl. S. 790. — (2) Bull. soc. chim. [2] **16**, 26. — (3) Jahresber. f. 1851, 549. — (4) Bull. soc. chim. [2] **15**, 22.

| Forscher | Angewandte Kalk-saccharatlösung | Auf 28 Gew.-Thl. Kalk wurden absorbirt |
|---|---|---|
| Boivin et Loiseau | 6 Aeq. Kalk + 1 Aeq. Zucker | 11 Gew.-Thl. Kohlensäure |
| Horsin-Déon | 5 „ „ 4 „ „ | 4·4 „ „ |
| „ | 5 „ „ 8 „ „ | 13·2? „ „ |
| „ | 8 „ „ 2 „ „ | 16·28 „ „ |
| Dubrunfaut (1) | 1 „ „ 1 „ „ | 15·90 „ „ |
| Horsin-Déon | 1 „ „ 1 „ „ | 14·70 „ „ |

Demnach läfst sich kein bestimmtes Gesetz für die Kohlensäureabsorption bei Bildung der gelatinösen durchscheinenden Verbindung Zucker-Kalk-Kohlensäure erkennen.

Rohrzuckerverbindungen mit Alkalisalzen.

C. H. Gill (2) hat einige Verbindungen von Metallsalzen mit Rohrzucker dargestellt. Peligot schrieb einer Verbindung von Rohrzucker mit Kochsalz die Formel $C_{24}H_{22}O_{21}NaCl$ zu. Blondran de Carrollas gab einer ähnlichen Verbindung die Formel $C_{24}H_{20}O_{20} . NaCl . 3 HO$. Mitscherlich, später Hochstetter und noch mehrere andere Chemiker leugneten das Bestehen irgend welcher Salzverbindungen von Rohrzucker. Gill hatte aus einer mit einem Ueberschufs von Salz gekochten Zuckerlösung nach mehreren Monaten einige kleine Krystalle von der Formel $2 (C_{12}H_{22}O_{11}) . 3 NaCl . 4 H_2O$ erhalten. Durch diesen Erfolg veranlafst vermischte Derselbe Zuckerlösungen mit Lösungen der Chloride, der Bromide und der Jodide der Alkalien. In jedem Falle waren vier Lösungen bereitet worden, welche je 1, 2, 3 oder 4 Moleküle des Salzes auf ein doppeltes Zuckermolekül $2 (C_{12}H_{22}O_{11})$ enthielten. — Keines der *Kaliumsalze* gab eine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung, obwohl einige derselben wohlausgebildete Krystalle lieferten, die aus Zucker und Salz bestanden, aber stets in wechselnden Verhältnissen. — Von den *Natriumchlorid*verbindungen war jene, die aus der

(1) Jahresber. f. 1861, 550 (8). — (2) Chem. Soc. J. [2] 9, 269; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 417 (Corr.); Zeitschr. Chem. 1871, 322; Bull. soc. chim. [2] 15, 306.

Rohrzuckerverbindungen mit Alkalisalzen.

Mischung mit der geringsten Menge Salz stammte, allem Anscheine nach identisch mit der von Peligot beschriebenen. Dieselbe krystallisirt auch aus der Mischung, welche 2 Th. Salz auf die 2 Mol. Zucker enthält. Die Krystalle, in Pyramiden endigende Prismen, sind nicht leicht zerfliefslich, geben alles Krystallwasser bei mehrstündigem Trocknen in einer Temperatur von 60 bis 70° ab und krystallisiren aus einer Lösung in 85-procentigem Weingeist wasserfrei aus. Wird eine Lösung in 75-procentigem Weingeist mit Aether versetzt, so scheidet sich am Boden eine ölige Schicht ab, in welcher sich Krystalle bilden, die noch nach 8 bis 10 Monaten zu wachsen fortfahren. Es sind die nämlichen wie die aus Wasser umkrystallisirten der ursprünglichen Verbindung. Sie besitzen die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} . NaCl . 2 H_2O$. Auch die beiden anderen Chlornatrium enthaltenden Lösungen gaben Salze von dieser Zusammensetzung. Es ist Gill bisher nicht gelungen, die eingangs erwähnten zufällig gebildeten Krystalle wiederzugewinnen. — Die *Bromnatrium* enthaltenden Zuckerlösungen gaben nur schwer einige Krystalle, deren Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11} . NaBr . 1^1/_2 H_2O$ Verunreinigungen vermuthen läfst. — *Jodnatrium* lieferte aufserordentlich schöne Krystalle mit Rohrzucker, und zwar wurde immer dieselbe Verbindung erhalten, gleichviel welches das Verhältnifs des Salzes zum Zucker sein mochte. Dieses Jodnatriumzuckersalz $2 (C_{12}H_{22}O_{11}) . 3 NaJ . 3 H_2O$ kann ohne Zersetzung unzähligemal aus Wasser oder wässerigem Weingeist umkrystallisirt werden. In den wässerigen Lösungen zeigt sich das Drehungsvermögen des Zuckers unbeeinträchtigt durch die Verbindung mit Jodnatrium. Krystallographische Bestimmungen der dem schiefen, englischen, System angehörenden Krystalle hat Miller in Cambridge ausgeführt. Die optische Axe ist in einer Ebene normal zur Ebene der Symmetrie. — Keines der *Lithiumsalze* gab chemische Verbindungen. — Auch die *Ammoniumsalze* führten nicht zu besseren Resultaten. Sie lieferten sehr

zerfliefsliche Krystalle von veränderlichem Gehalt an Ammoniaksalz. — Aus der Constitution der Jodnatriumzuckerverbindung schliefst Gill, dafs das wahre *Molekulargewicht des Zuckers* durch die Formel $C_{24}H_{44}O_{22}$ ausgedrückt zu sein scheine. — Verbindungen von Rohrzucker mit essigs., salpeters., jods. und phosphors. Natron konnten nicht erhalten werden.

Chlornatrium-Saccharat.

E. J. Maumené (1) hat die Verbindung des gewöhnlichen Zuckers mit Chlornatrium in grofsen schönen rhombischen Prismen erhalten und 13·3 Proc. Chlornatrium darin gefunden. Besondere Versuche erwiesen, dafs die Verbindung eigentlichen Zucker ohne irgendwelche Modification enthält.

Rohrzucker in Traubenzucker durch Licht.

E. M. Raoult (2) hat beobachtet, dafs gelöster Rohrzucker unter dem Einflufs des Lichts allmälig in Traubenzucker übergeht. Derselbe vertheilte eine Lösung von 10 g weifsem Rohrzucker in 50 g Wasser zu gleichen Volumen in zwei Glasröhren, erhitzte einige Minuten zum Sieden und schmolz die Röhren zu bevor die Luft wieder eindringen konnte. Beide Röhren wurden nebeneinander fünf Monate lang aufbewahrt, aber die eine im Hellen, die andere im Dunkeln. Die Lösungen waren vollkommen durchsichtig geblieben und enthielten keine mikroskopische Vegetation. Die im Dunkeln aufbewahrte gab mit alkalischer Kupferlösung durchaus keine Trübung und enthielt demnach keinen Traubenzucker; dagegen gab die dem Licht ausgesetzte einen reichlichen rothen Niederschlag und ungefähr die Hälfte des darin enthaltenen Rohrzuckers war umgewandelt worden. Es kann also ein ungefälschter Syrup Traubenzucker enthalten.

Traubenzucker.

Ad. Claus (3) ist bei Fortsetzung Seiner (4) Unter-

(1) Compt. rend. 72, 508. — (2) Compt. rend. 72, 1049; Ann. chim. phys. [4] 22, 291; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 536; Chem. Centr. 1871, 757. — (3) J. pr. Chem. [2] 4, 63. — (4) Jahresber. f. 1868, 759.

Traubenzucker.

suchungen über die Zersetzung des Traubenzuckers durch Kupferoxyd in alkalischer Lösung zu der etwas modificirten Ansicht gekommen, dafs die von E. Reichardt (1) in den sogenannten *gummis. Salzen* untersuchte Substanz ein Gemenge von *Tartronsäure* und mehreren anderen syrupförmigen oder schwer krystallisirbaren Säuren sei, während die von Reichardt analysirte krystallisirte Säure ziemlich reine Tartronsäure gewesen sei, die sich aus dem eingedampften Säuregemenge in geringer Menge ausgeschieden hatte. Claus beanstandet eine inzwischen aus Reichardt's Laboratorium hervorgegangene weitere Arbeit, in welcher Felsko (2) die Annahme eines Gummisäureanhydrids von der Formel $C_3H_5O_5$ aufrecht zu halten sucht. Nach Claus sind die erwähnten durch Bleizuckerlösung fällbaren Säuren nicht die einzigen sauren Producte, sondern es werden stets auch *Ameisensäure* und *Essigsäure* und vielleicht auch noch andere, nicht oder weniger flüchtige Säuren gebildet. Claus hat die Fehling'sche *Zuckerprobe* unter den verschiedensten Versuchsbedingungen theils selbst ausgeführt, theils durch Koch, Krall und Keerl wiederholen lassen : immer wurden — bei den verschiedensten Concentrationen, bei Gegenwart von vielem überschüssigem weins. Salz und vielem freiem Aetzkali, sowie beim Fehlen eines gröfseren Ueberschusses des einen oder des anderen oder beider — genau 5 Mol. Kupferoxyd durch 1 Mol. Zucker $C_6H_{12}O_6$ reducirt, wie diefs auch für ausgeschiedenes Kupferoxyd ohne die Gegenwart von Weinsäure wenigstens nahezu gilt. Dabei ist es, um genau zutreffende Resultate zu erhalten, durchaus nothwendig, die Einwirkung des freien Kali's auf den Zucker namentlich in höherer Temperatur zu vermeiden. Diefs gelingt unter Anwendung von Weinsäure vollkommen, wenn man die alkalische Kupferoxydlösung zum wallenden Sieden erhitzt

(1) Jahresber. f. 1868, 575. — (2) Jahresber. f. 1869, 753.

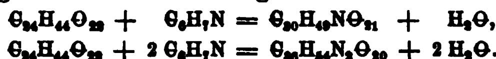
und dann erst unter fortwährendem Umrühren die Zuckerlösung nach und nach in kleinen Dosen hinzufügt.

Milchzucker, Vorkommen in einem Pflanzensaft.

G. Bouchardat (1) hat in einem Präparate mit der Aufschrift „sucre obtenu du suc de sapotillier, Martinique 1837“ 45 Proc. Milchzucker gefunden. Die darauf untersuchte reife Frucht von Achras sapota aus Kairo gab nur eine syrupförmige Masse, die zum gröfsten Theil aus einem unkrystallisirbaren Stoff bestand, der durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Schleimsäure lieferte. Danach glaubt Bouchardat, dafs der von Ihm analysirte Milchzucker vielmehr dem Milchsaft der Pflanze als der Frucht entstammte.

Milchzucker-Anilid.

R. Sachsse (2) hat über die Einwirkung von Anilin auf Kohlehydrate, zunächst auf Milchzucker, vorläufige Ergebnisse mitgetheilt. Man löst 1 Th. Milchzucker in 2 Th. Anilin unter Erhitzen und verdünnt die fast ganz erkaltete Flüssigkeit mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols, wodurch sie sich, wenn auch langsam, filtriren läfst. Der aus dem Filtrat sich abscheidende Krystallbrei wird geprefst, zweimal mit Aether, dreimal mit absolutem Alkohol ausgekocht, dann wird heifs abfiltrirt, geprefst, in sehr wenig heifsem Wasser gelöst, das Filtrat mit dem 5 bis 6-fachen Volum absoluten Alkohols und dann mit einer grofsen Menge Aether versetzt. Die sich nachher ausscheidenden blendend weifsen Krystallnadeln werden ausgeprefst und im Wasserbade getrocknet. Sie enthalten je nach Umständen, die noch nicht näher ermittelt worden sind, zwei verschiedene stickstoffhaltige Producte, entweder das eine oder das andere allein, oder ein Gemenge beider, deren Entstehung nach den ausgeführten Analysen sich durch folgende beide Gleichungen ausdrücken läfst :



$$C_{24}H_{44}O_{22} + C_6H_7N = C_{30}H_{49}NO_{21} + H_2O,$$
$$C_{24}H_{44}O_{22} + 2\,C_6H_7N = C_{36}H_{54}N_2O_{20} + 2\,H_2O.$$

(1) Bull. soc. chim. [2] 16, 36; Compt. rend. 72, 462; Instit. 1871, 135; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 472. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 834.

Beide Körper sind sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, fast unlöslich in reinem Aether. Sie reduciren alkalische Kupferoxydlösung. In ihrer wässerigen Lösung verschwindet Brom augenblicklich.

**Anilide von Kohlehydraten.** H. Schiff (1) bemerkt in Bezug auf die vorbesprochene Mittheilung, daſs Er (2) das Product der Einwirkung des Anilins auf Glycose bereits erwähnt habe. Beim Erkalten einer Lösung von entwässerter Glycose in dem gleichen Gewicht Anilin erhält man eine dunkelgelbe glasige Masse, welche durch Wasser, namentlich beim Erwärmen, in ihre Componenten zersetzt wird und auf welche auch verdünnte Säuren zersetzend wirken. Durch Benzin kann ihr das überschüssige Anilin entzogen werden. Die Zusammensetzung des *Glycosanilids* entspricht der Formel :



$$C_{12}H_{17}NO_5 = C_6H_{12}O_6 + C_6H_7N - H_2O.$$

Bei 220 bis 230° bereiteter *Caramel* löst sich bei 200° ziemlich leicht in überschüssigem Anilin auf. Durch Abdestilliren von letzterem und Behandeln mit Aether erhält man eine braune flockige Substanz. Die mehrmals aus der weingeistigen Lösung gefällte Verbindung entspricht der Zusammensetzung :



$$C_{30}H_{31}N_3O_5 = C_{12}H_{16}O_8 + 3\,C_6H_7N - 3\,H_2O.$$

Sie ist schmelzbar und erstarrt glasartig. Sie verbindet sich mit Säuren, aber die mit Salzsäure versetzte weingeistige Lösung giebt mit Platinchlorid ein zimmtfarbenes amorphes Chloroplatinat von 13·2 Proc. Platin, während die Formel $2\,C_{30}H_{31}N_3O_5, H_2PtCl_6$ davon 13·7 Proc. verlangt.

**Sorbit, Sorbin.** Pelouze (3) hatte es unentschieden gelassen, ob das von Ihm aus dem vergohrenen Saft der Vogelbeeren ab-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 908. — (2) Ann. Chem. Pharm. **140**, 123; **154**, 30. — (3) Jahresber. f. 1852, 654.

geschiedene Sorbin in letzteren präexistire oder ein Zersetzungsproduct sei. Byschl (1) hatte kein Sorbin in dem Saft reifer Vogelbeeren gefunden. Delffs (2) hat nun beobachtet, daſs man kein Sorbin erhält, wenn man die Darstellung von Aepfelsäure mit der Gewinnung von Sorbin verbinden will und demgemäſs erstere vermittels Bleiacetat abscheidet, bevor man das Verfahren von Pelouze einschlägt. Bei strenger Einhaltung der letzteren erhält man stets eine groſse Menge von Sorbinkrystallen, aber dann ist die Aepfelsäure in dem vergohrenen Saft verschwunden. Delffs vermuthet demnach einen engen Zusammenhang zwischen dem Verschwinden der Aepfelsäure und der Bildung von Sorbin, welcher sich vielleicht folgendermaſsen ausdrücken lasse : Sorbit, Sorbin.

$$C_4H_5O + 2\,C_4H_2O_4 + HO + 2\,HO = C_{12}H_{12}O_{12}$$



Saurer Aepfelsäure-Aether Sorbin.

Jedenfalls sei kein fertig gebildetes Sorbin in den Früchten von Sorbus aucuparia enthalten. — Delffs schlägt die Umänderung des Namens Sorbin in *Sorbit* vor behufs der Uebereinstimmung mit Mannit, Quercit, Inosit, Dulcit, Pinit u. s. w.

Hilger (3) hat gefunden, daſs der Inosit ein normaler Bestandtheil des Safts der Weintraube ist und daſs die nach Vohl bei der Gährung des Inosits in Berührung mit faulendem Käse auftretende Milchsäure nicht die gewöhnliche, sondern *Paramilchsäure* ist. Inosit.

A. Girard (4) hat den von Ihm (5) in dem Gabon-Kautschuk entdeckten Dambonit in anderen Kautschukarten nicht gefunden. Alle enthielten in ihrer Masse eine Bornesit.

(1) Jahresber. f. 1854, 664. — (2) Chem. News **24**, 75; Rep. Br. Assoc. 1871, 69 (2. Abth.). — (3) Ann. Chem. Pharm. **160**, 333. — (4) Compt. rend. **73**, 426; Chem. Soc. J. [2] **9**, 915; Instit. 1871, 59; Bull. soc. chim. [2] **16**, 308; Zeitschr. Chem. 1871, 335; Pharm. J. Trans. [3] **2**, 469. — (5) Jahresber. f. 1868, 771.

Bornesit. salzige und zuckerige Flüssigkeit, die man beim Passiren des Kautschuks durch die Reinigungscylinder leicht gewinnen kann. Mehrere lieferten neue zuckerartige Substanzen, so der *Borneo-Kautschuk* den Bornesit $C_7H_{14}O_6$. Derselbe bildet durchscheinende vierseitige rhombische Prismen, ist leicht löslich in Wasser, wenig in concentrirtem Alkohol, schmilzt bei 175° unverändert und kann durch Erkalten krystallisiren, sublimirt bei 205° unter geringer Zersetzung, gährt nicht und reducirt nicht Kupferkaliumtartrat, aber durch kurzes Kochen mit schwach angesäuertem Wasser erlangt er die Eigenschaft, dieses Reagens zu reduciren. Schwefelsäure löst ihn in der Kälte; beim Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure verwandelt er sich in eine Nitroverbindung, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist und hieraus krystallisirt, bei 30 bis 35° schmilzt und durch Stofs heftig detonirt. Der Bornesit spaltet sich beim Erhitzen mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure in geschlossenen Gefäfsen auf 120° in Jodmethyl und *Dambose*, wie der Dambonit. Der Bornesit ist rechtsdrehend und zwar beträgt die Ablenkung für Natriumlicht und eine Länge von 10 cm 32°, während unter denselben Verhältnissen A. Cornu mit dem gleichen von Ihm (1) beschriebenen Polarimeter die Rechtsdrehung des Rohrzuckers zu 66°40′ fand. Doch ist die Dambose aus Bornesit ebenso inactiv wie diejenige aus dem inactiven Dambonit.

Nitrodambonit und Nitrodambose. Nach P. Champion (2) liefert der von Girard (3) im Gabon-Kautschuk entdeckte Dambonit beim Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure eine dicke durchscheinende gummiartige Masse. Giefst man diese in Wasser, so scheiden sich Flocken von Nitrodambonit ab, der aus heifsem Alkohol krystallisirt, unlöslich in Wasser ist und durch

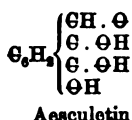
(1) Jahresber. f. 1870, 185. — (2) Compt. rend. **73**, 114; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 348; Bull. soc. chim. [2] **16**, 301. — (3) Jahresber. f. 1868, 771.

Stofs detonirt. — Die Dambose verhält sich ebenso und liefert eine aus Alkohol krystallisirende Nitroverbindung, welche noch heftiger als die vorige detonirt und sich, ähnlich wie der Nitrodulcit, schon unter 100° unter Entbindung gelber Dämpfe zersetzt.

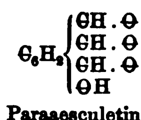
---

H. Schiff (1) hat das Aesculin $C_{15}H_{16}O_9$ durch Einwirkung von Acetanhydrid in *Hexacetylaesculin* $C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_6O_9$ und durch Einwirkung von Anilin in *Trianilaesculin* $C_{15}H_{16}O_6(C_6H_5N)_3$ verwandelt. — *Aesculetin* geht bei Einwirkung von Acetanhydrid oder Chloracetyl in das bereits früher von Nachbaur (2) erhaltene wohlkrystallisirte Acetylderivat über, welches *Triacetylaesculetin* $C_9H_3(C_2H_3O)_3O_4$ ist. Bei Einwirkung des Anilins kann ein Anilinresiduum mit grofser Leichtigkeit eingeführt werden; bei längerem Erhitzen auf 200° bildet sich als Endproduct *Trianilaesculetin* $C_9H_6O(C_6H_5N)_3$ als amorphes braunes Pulver, welches sich in Weingeist mit rother Farbe löst. — Das nach Rochleder (3) dargestellte *Paraaesculetin* hat vollkommen die Eigenschaften eines Aldehyds. Alkalisches Kupfertartrat, Indigo, Silbersalze u. s. w. werden schon in der Kälte reducirt und der Einwirkung des Anilins ist es viel leichter zugänglich unter Bildung des Endproductes *Trianilaesculetin.* Paraaesculetin erlaubt aber nicht mehr die Einführung von Acetyl. — Durch die Gesammtheit der beobachteten Reactionen kommt Schiff zu folgenden Constitutionsformeln : Glycoside. Aesculin.

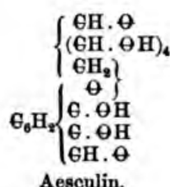
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 472; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] 16, 145. — (2) Ann. Chem. Pharm. 107, 248. — (3) Jahresber. f. 1863, 589.



Aesculetin



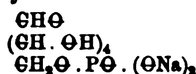
Paraaesculetin

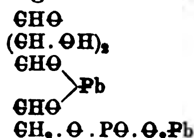


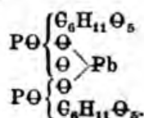
Aesculin.

Helicin gegen Phosphoroxychlorid.

Nach D. Amato (1) besteht das von H. Schiff gelegentlich der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Helicin erhaltene Product, neben Chlorwasserstoff und Phosphorsäure, wesentlich aus *Glucosophosphorsäure*, von der ein sehr hygroskopisches, in Wasser und in Alkohol leicht lösliches, in Aether unlösliches *Natriumsalz* und ferner zwei krystallinische *Bleisalze* gewonnen wurden :







Glycyrrhicin, Darstellung.

J. M. Hirsch (2) empfiehlt zur Darstellung des Glycyrrhicins aus einer wässerigen Infusion das Acetat zu bereiten, welches nach dem Eindampfen zur Trockne in Alkohol gelöst wird. Neutralisirt man dann die Essigsäure durch Soda, so krystallisirt das neue Salz aus, während das Glycyrrhicin gelöst bleibt. Oder es wird ein alkoholischer Auszug zum Sieden erhitzt, filtrirt, nahe zur Trockne eingedampft, wieder in Alkohol gelöst und dann durch Eindampfen fast reines Glycyrrhicin erhalten.

---

Oele, Harze. Oele gegen Schwefelsäure.

G. Clarke (3) hat die Reactionen, welche je 25 Tropfen von neunzehn verschiedenen Oelen mit 1 Tropfen

(1) Gazz. chim. ital. 1871, 56; im Ausz. Chem. Soc. J. [2] **9**, 924; im kurz. Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 413. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **1**, 749. — (3) Chem. News **23**, 145; Am. Chemist 1871, [2] **1**, 408; Monit. scientif. 1871, [3] **1**, 418; Bull. soc. chim. [2] **15**, 309.

$H_2SO_4$ während 10 Minuten zeigten, durch ein starkes Vergröfserungsglas beobachtet und beschrieben.

Geraniumöl.

O. Jacobsen (1) hat zwei Sorten käuflichen Geraniumöls untersucht. Beide enthielten Spuren von Kupfer, die an der grünlichen Färbung des Oels betheiligt sein mögen. Aufserdem war die eine Sorte vom spec. Gew. 0·887 bei 20° mit etwa 8 Proc. Weingeist verfälscht, die andere dickflüssigere vom spec. Gew. 0·910 bei 20° mit reichlich 20 Proc. eines fetten Oels (2). Die besonders im zweiten Oel enthaltene freie Säure wurde durch Schütteln des unterhalb 210° erhaltenen Destillats mit Kalilauge und Destillation der verdunsteten Flüssigkeit mit Schwefelsäure abgeschieden; sie erwies sich als *Baldriansäure*. Im Widerspruch mit der Angabe Gladstone's (3), dafs das Geraniumöl mehrere durch Destillation kaum zu trennende Körper enthalte, wurde aus dem bei 210 bis 240° destillirten Hauptantheil des rohen Oels durch wiederholte fractionirte Destillation als einziger wesentlicher Bestandtheil eine ganz constant bei 232 bis 233° siedende Flüssigkeit, das *Geraniol* $C_{10}H_{18}O$ erhalten. Das Geraniol ist isomer mit dem Borneol und mit den wesentlichen Bestandtheilen des Cajeputöls (4), des Hopfenöls (5), des Corianderöls (6) und des Oels von Osmitopsis asteriscoïdes (7). Es ist eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr angenehmem Rosengeruch, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, unlöslich in Wasser. Es wird bei — 15° noch nicht fest. Sein Siedepunkt, 232 bis 233°, liegt

(1) Ann. Chem. Pharm. **157**, 232; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 261; Zeitschr. Chem. 1871, 171; Bull. soc. chim. [2] **16**, 164; Russ. Zeitschr. Pharm. **10**, 496. — (2) R. Baur bemerkt in einer Abhandlung über das Rosenöl (Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **17**, Heft 3), dafs das Geraniumöl sehr häufig mit Nufsöl verfälscht in den Handel kommt. — (3) Jahresber. f. 1863, 548. — (4) Blanchet, Ann. Chem. Pharm. **19**, 224. — (5) R. Wagner, Jahresber. f. 1853, 515. — (6) Kawalier, Jahresber. f. 1852, 624. — (7) Gorup-Besanez, Jahresber. f. 1854, 595.

Geraniumöl. höher als der irgend eines jener isomeren Körper. Es ist optisch unwirksam. An der Luft verändert es sich nur sehr allmälig unter Aufnahme von Sauerstoff und hinterläfst dann bei der Destillation eine braune dickflüssige Masse, wie sie auch aus dem rohen Geraniumöl in wechselnden Mengen zurückbleibt. Das spec. Gew. wurde bei 15° zu 0·8851, bei 21° zu 0·8813 gefunden. Erwärmt man Geraniol mit frisch geschmolzenem und gepulvertem Chlorcalcium auf höchstens 50°, kühlt dann die in trockener Luft filtrirte Lösung längere Zeit auf — 10° ab, so entsteht eine krystallisirte Verbindung CaCl, $C_{10}H_{18}O$, die durch stärkeres Erhitzen sowie durch Wasser sofort zersetzt wird. Läfst man Geraniol auf schmelzendes Kalihydrat tropfen, so entsteht baldrians. Kali. In geringer Menge wird Baldriansäure auch bei längerem Kochen des Geraniols mit Barytwasser oder Kalilauge gebildet. Beim Schütteln mit kalter neutraler Lösung von übermangans. Kali löst sich das Geraniol vollständig auf. Die filtrirte Lösung enthält baldrians. Kali und falls die Erwärmung nicht vermieden wurde zugleich niedrigere Glieder der Fettsäurereihe, namentlich Essigsäure. Trägt man Geraniol allmälig in ein heifses Gemenge von chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure ein, so destillirt eine stark saure Flüssigkeit, welche neben wenig Baldriansäure fast nur Essigsäure enthält; im Rückstand ist Bernsteinsäure enthalten. Beim Erhitzen von Geraniol mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·20 tritt bei einem gewissen Punkte eine äufserst heftige Einwirkung ein; es wird neben verschiedenen flüchtigen Producten, unter denen sich Nitrobenzol und Blausäure befinden, zunächst eine gelbe harzartige Säure gebildet und nach längerem Kochen enthält die Flüssigkeit nur Oxalsäure, aber keine der Camphersäure entsprechende Verbindung. Erwärmt man nur bis höchstens 80° und unterbricht die Einwirkung der Salpetersäure vor dem Eintreten der stürmischen Reaction durch Wasserzusatz, so entstehen verschiedene flüssige campherartig riechende Pro-

ducte, deren Siedepunkte theils niedriger theils höher liegen als der des Geraniols. — Bei der Destillation des Geraniols über Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink wird ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$, das *Geraniën,* gebildet, welcher nach wiederholter, zuletzt über metallischem Natrium vorgenommener Rectification bei 162 bis 164° siedet. Er bildet eine farblose, leicht bewegliche, optisch unwirksame Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·8425 bei 20° und der Dampfdichte 4·93 bei 237°. An der Luft wird das Geraniën unter reichlicher Ozonbildung rasch oxydirt. Mit Salzsäure bildet es ein flüssiges Chlorhydrat. Ein Hydrat wurde nach der von Wiggers für das Terpin angegebenen Darstellungsmethode nicht erhalten. Salpetersäure bildet dieselben zahlreichen Oxydationsproducte wie aus den isomeren Terpentinölen. — *Geraniolchlorid* $C_{10}H_{17}Cl$ entsteht, wenn man Salzsäuregas durch Geraniol leitet oder letzteres mit starker wässeriger Salzsäure stundenlang auf 80 bis 90° erhitzt. Es ist eine gelbliche ölartige, optisch unwirksame Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·020 bei 20°, wird bei — 15° nicht fest, zersetzt sich bei der Destillation, riecht eigenthümlich campherartig aromatisch. Salpeters. Silber in alkoholischer Lösung fällt schon in der Kälte augenblicklich und vollständig. *Geraniolbromid* $C_{10}H_{17}Br$ und *Geranioljodid* $C_{10}H_{17}J$ entstehen, wenn man das Chlorid in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromkalium oder Jodkalium zersetzt. Ebenso lassen sich *Geraniolcyanid* und *Geraniolrhodanid* mittels Cyankalium und Rhodankalium darstellen. Es wurden aufserdem mittels der betreffenden Kalisalze auch das *baldrians.,* das *zimmts.* und das *benzoës. Geraniol* dargestellt als angenehm riechende ölartige Flüssigkeiten, die selbst bei — 10° nicht fest werden und nicht unverändert destillirbar sind. Die Aetherbildung erfolgt ebenfalls durch mehrstündiges Erhitzen des Geraniols mit überschüssiger Zimmtsäure oder Benzoësäure auf 200° und Waschen mit verdünnter Sodalösung. — *Geranioläther* $C_{20}H_{34}O$ entsteht durch Erhitzen von Gera-

Geraniumöl.

Geraniumöl. niolchlorid mit Geraniol oder auch mit seiner 3 bis 4-fachen Menge Wasser auf 180 bis 200° oder auch bei der durch längeres Erwärmen im Wasserbade zu unterstützenden Zersetzung des Geraniolchlorids durch alkoholische Kalilauge. Derselbe ist nach wiederholter Reinigung durch Destillation eine farblose, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit von eigenthümlichem pfefferminzartigem Geruch, bei 187 bis 190° siedend. — *Geraniolsulfid* $C_{20}H_{34}S$ entsteht aus dem Chlorid und einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium als eine gelbliche, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von ausnehmend unangenehmem Geruch; es giebt mit Quecksilberchlorid eine in Alkohol unlösliche Verbindung; beim Erhitzen entweicht schweflige Säure und das Destillat besteht gröfstentheils aus dem Terpen des Geraniols. — Demnach zeigt das *Geraniol* in seinem chemischen Verhalten grofse Uebereinstimmung mit dem isomeren Borneol, gleich welchem es als ein einwerthiger Alkohol $C_{10}H_{17}OH$ betrachtet werden kann. Der physikalische Unterschied, dafs das Geraniol flüssig ist und keine Wirkung auf das polarisirte Licht ausübt, wiederholt sich in fast allen seinen Abkömmlingen.

Pommeranzenschalenöl, Oxydationsproducte. C. R. A. Wright und Ch. H. Piesse (1) haben das Pommeranzenschalenöl mit Oxydationsmitteln behandelt. Das Oel, welches als wesentlichen Bestandtheil *Hesperiden* $C_{10}H_{16}$ enthält, begann bei 175° zu sieden und ging bis 180° fast vollständig über, während ein unbedeutender nicht flüchtiger harziger Rückstand blieb. Der flüchtige Theil gab bei der Behandlung mit Salpetersäure zwei harzige stickstoffhaltige und sauerstoffhaltige Körper, welche durch Addition von Sauerstoff und Ersetzung von H durch $NO_2$ entstanden waren. In dem von den harzigen Oxydationsproducten getrennten sauren Wasser war viel

(1) Chem. News **24**, 147; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 740; Bull. soc. chim. [2] **16**, 308.

Oxalsäure und wahrscheinlich noch eine andere stickstoffhaltige Säure. Bei der Behandlung des Hesperidens mit chroms. Kali und Schwefelsäure entwickelt sich reichlich Kohlensäure und in der Flüssigkeit finden sich Ameisensäure, Essigsäure und wahrscheinlich noch eine höhere Säure der Fettreihe.

Argemoneöl. O. Frölich (1) erhielt aus dem Argemoneöl durch Behandlung mit Natronlauge eine verhältnifsmäfsig feste Oelseife. Die Unterlaugen enthielten wohl die flüchtigen Säuren Butter- und Baldriansäure, Essigsäure und wenig Benzoësäure.

Nach Aug. Burgemeister (2) bestehen die Fettsäuren des mexikanischen Argemoneöls aus Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$, Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ und Leinölsäure $C_{16}H_{28}O_2$.

Wintergrünöl. Nach J. Broughton (3) besteht das Oel der Andromeda Leschenaultii aus *Methyl-Salicylsäure* und ist fast identisch mit dem canadischen Wintergrünöl. Die durch trockene Destillation der abgeschiedenen Salicylsäure erhaltene *Carbolsäure* krystallisirte sehr leicht und besafs einen hohen Grad von Reinheit.

J. E. de Vrij (4) bemerkt mit Bezug hierauf, dafs Er 1859 aus den Blättern der auf den Gipfeln erloschener Vulkane in Java wachsenden Gaultheria punctata und Gaultheria leucocarpa ein mit dem amerikanischen Wintergrünöl fast identisches Oel gewonnen habe, welches hauptsächlich aus *Methyl-Salicylsäure* bestand. Auch fand Derselbe in den Blättern *Chinasäure*.

Traubenkernöl. A. Fitz (5) hat das zu 15 bis 18 Proc. in den Traubenkernen enthaltene Oel untersucht. Es besteht aus den Glycerinverbindungen von *Palmitinsäure*, *Stearinsäure*, *Erucasäure* und einer Säure oder einem Säuregemenge,

(1) Arch. Pharm. [2] **145**, 57. — (2) Arch. Pharm. [2] **148**, 24. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **2**, 281. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **2**, 503. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 442, 910; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 539; Bull. soc. chim. [2] **16**, 307.

wovon das Blei- und Barytsalz schmierige Massen sind. Palmitinsäure und Stearinsäure sind in sehr geringer Menge vorhanden; Erucasäure bildet ungefähr die Hälfte der Säuren. — Die *Erucasäure* $C_{22}H_{42}O_2$ schmilzt bei 34° und krystallisirt in schönen glänzenden Nadeln. Das *Bleisalz* ist in kaltem Aether sehr schwer löslich, in warmem dagegen leicht löslich. Schmelzendes Kali verwandelt die Erucasäure in Essigsäure und in *Arachinsäure* $C_{20}H_{40}O_2$ von dem Schmelzpunkt 73°. — Fitz ist der Meinung, daſs eine technische Verarbeitung der Traubenkerne auf Speiseöl und auf Gerbsäure zum Schönen feinerer Weine sich vielleicht lohnen würde.

Blaues Chamillenöl.

J. Kachler (1) hat das blaue Chamillenöl untersucht sucht und mit dem blauen Galbanumöl verglichen. Das blaue durch Destillation mit Wasser dargestellte Chamillenöl begann bei 105° zu sieden, aber erst über 255° bildete sich jener prächtig blaue Dampf, der dieses Oel auszeichnet; was nach 295° überging war zwar noch schön blau von Farbe, aber viel dickflüssiger; schlieſslich blieb in der Retorte ein pechartiger Theer. Alle Fractionen gaben beim Waschen mit kalihaltigem Wasser Rutinsäure, Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$, ab. Nach Befreiung von der Säure wurden die ersten beiden Destillationsfractionen vereinigt, getrocknet und wiederholt rectificirt. Es wurde so eine kleinere farblose, zwischen 150 bis 165° siedende Fraction von starkem angenehmem Chamillengeruch ausgeschieden, die sich ihrer Zusammensetzung nach den dem Campher $C_{16}H_{10}O$ isomeren Oelen anschlieſst. Die bei höherer Temperatur, 165 bis 185°, siedenden Antheile gaben bei der Analyse steigende Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff, wahrscheinlich weil denselben noch ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ beigemischt ist, wie er isomer mit dem Terpentinöl die meisten

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 36; N. Rep. Pharm. **20**, 532; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] **15**, 286.

ätherischen Oele begleitet, welche mit dem Campher isomer sind. Die blauen Fractionen des Chamillenöls zeigten zwischen 270 bis 300° die reinste blaue Farbe, milden Geruch und die Consistenz fast eines fetten Oels. Zahlreiche Analysen im Vergleich mit denen von Bizio (1) und Bornträger (2) und mit einer versuchten, aber wegen Zersetzung nicht genau auszuführenden Dampfdichtebestimmung ergeben mindestens die doppelte, wahrscheinlich die dreifache Campherformel. Die Eigenschaften dieses blauen Chamillenöls gleichen denjenigen des durch Destillation des Galbanumharzes erhaltenen und nach Mössmer's (3) Angaben gereinigten *Galbanumöls*. Letzteres enthält aber wechselnde Mengen eines farblosen Kohlenwasserstoffs der Terpenformel beigemischt. Bei der Behandlung mit Kalium liefern beide Oele einen Kohlenwasserstoff $\text{Ɵ}_{30}H_{48}$ = 3 $\text{Ɵ}_{10}H_{16}$. Blaues Chamillenöl.

A. Kurbatow (4) hat den Weihrauch untersucht, welcher bisherigen Beobachtungen zufolge aus Harz, Gummi und ätherischem Oel besteht. Unterwirft man ihn zunächst einer Destillation mit Wasser aus gufseisernen Retorten, so geht das flüchtige Oel über, etwa 7 Proc. betragend. Durch Behandlung des getrockneten Retortenrückstands mit Alkohol wird das etwa 72 Proc. des Weihrauchs betragende braune, spröde, leicht schmelzende und beim Erhitzen aromatisch riechende Harz gelöst und zurück bleibt das Gummi. Nach Stenhouse (5) hat das ätherische Oel die Formel $C_{35}H_{28}O$ und siedet bei 162°. Beim Fractioniren stellte sich aber heraus, dafs dasselbe ein Gemenge ist eines über 175° siedenden sauerstoffhaltigen Oels, aus welchem durch Behandeln mit Natrium kein Kohlenwasserstoff erhalten werden konnte, und eines den Hauptbestandtheil bildenden, bei 156 bis 158° siedenden sauerstofffreien Weihrauch (Olibanum).

(1) Jahresber. f. 1861, 681. — (2) Ann. Chem. Pharm. **49**, 243. — (3) Jahresber. f. 1861, 687. — (4) Zeitschr. Chem. 1871, 201; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] **16**, 351. — (5) Ann. Chem. Pharm. **35**, 306.

Oels, des *Olibens* $C_{10}H_{16}$. Letzteres riecht terpentinölartig, wirkt auf die Polarisationsebene, hat das spec. Gew. 0·863 bei 12°, ist löslich in Alkohol und Aether und wird durch Salpetersäure verharzt. Es verschluckt nahezu 1 Molekül Salzsäure und scheidet dann in der Kälte *salzs. Oliben* aus, weiſse nach Campher riechende Krystalle, die bei 127° schmelzen.

Erdharz. H. Spirgatis (1) hat einen sogenannten unreifen Bernstein, ein unfern Brüsterort an der Nordwestspitze des ostpreuſsischem Samlandes vom Grunde der Ostsee heraufgeholtes halbfaustgroſses Harzstück, untersucht, welcher dem Bergemann'schen (2) Krantzit ähnelt. Derselbe besteht aus einer in dickeren Schichten grünlichen, in dünneren lichthoniggelben fast durchsichtigen Masse, welche von einer dünnen braunrothen bis gelblichweiſsen undurchsichtigen spröden Rinde umschlossen ist. Die untersuchte Innenmasse ist so weich, daſs sie sich leicht mit der Scheere schneiden läſst und besitzt dabei eine gewisse Elasticität; sie ist geruchlos, vom spec. Gew. 0·934, verhält sich gegen Lösungsmittel fast indifferent, nur Benzol zieht eine Spur flüchtigen Oels aus und Aether nimmt auſser diesem eine kleine Menge Harz auf; sie erhärtet an der Luft allmälig, wird bei 100° bald spröde, dunkler und nimmt an Gewicht zu, schmilzt erst über 300°; sie verbrennt mit stark leuchtender ruſsender Flamme und hinterläſst 33 Proc. Asche, ist frei von Schwefel, enthält aber eine geringe wahrscheinlich zufällige Menge Stickstoff; Bernsteinsäure konnte weder in dem ätherischen Auszug noch unter den Sublimationsproducten nachgewiesen werden; sie ergab 86·02 Proc. Kohlenstoff und 10·93 Proc. Wasserstoff, während der Bernstein 78·60 Proc. Kohlenstoff und 10·90 Proc. Wasserstoff enthält. Hiernach scheint dieses Harz kein im Werden begriffener Bernstein zu sein.

(1) N. Rep. Pharm. **20**, 321; J. pr. Chem. [2] **4**, 171; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 454. — (2) Jahresber. f. 1859, 820.

**Kautschuk und Gutta-Percha.**

T. M. Blossom (1) hat eine Abhandlung über Kautschuk und Gutta-Percha in ihren vorwiegend chemischen Beziehungen theilweise veröffentlicht. Nach einleitenden Bemerkungen über Geschichte, verschiedene Benennungen, botanische Beziehungen, Einsammlung des Rohmaterials beider Körper wendet sich Blossom zur Besprechung der physikalischen und chemischen Eigenschaften zunächst des Kautschuksafts und des Kautschuks und dann der Gutta-Percha.

---

**Pflanzenchemie. Gerstenpflanze.**

J. Fittbogen (2) hat Gerstenpflanzen in Töpfen mit künstlicher Nährstoffmischung gezogen, die Entwickelungsverhältnisse beschrieben und die Bestandtheile sowie insbesondere auch den Stickstoffgehalt und die Zusammensetzung der Asche verschiedener Theile der in fünf Zeitabschnitten geernteten Pflanzen quantitativ bestimmt.

**Cimicifuga racemosa.**

T. E. Conard (3) konnte in der Cimicifuga racemosa keine bei der Destillation mit Wasser oder Kalilauge sich verflüchtigende Substanz auffinden; aber es gelang Ihm, aus dem alkoholischen Auszug eine weiſse krystallinische Substanz zu gewinnen.

**Aloë, Nataloïn.**

Flückiger hatte aus der Natal-Aloë einen krystallinischen Körper, das *Nataloïn* dargestellt und angegeben, durch Behandlung des letzteren mit Salpetersäure nur *Oxalsäure* erhalten zu haben. W. A. Tilden (4) hat dabei neben dieser auch *Pikrinsäure* vorgefunden, die auch bei Behandlung der rohen Drogue mit Salpetersäure sich bildete.

(1) Am. Chemist 1871, **2**, 81, 137, 173; Monit. scientif. 1871, **13**, 814, 887; 1872, **14**, 85. — (2) Chem. Centr. 1871, 298 aus Landw. Vers.-St. **13**, 82. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **1**, 866. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **2**, 441.

Caranna.

Maisch (1) berichtet über die fast ganz verschollene Drogue Caranna.

Suppenpilz.

A. v. Lösecke (2) hat beobachtet, daſs der sogenannte Suppenpilz, Agaricus oreades, Blausäure aushaucht.

Orchideen-Asche.

C. M. Stillwell (3) hat die Asche von Orchideen untersucht, welche auf Holzkohle gezogen und mit gewöhnlichem Brunnenwasser begossen worden waren. Stets war der Aschegehalt so groſs, daſs ein vollständiges Gerippe der Pflanze bei langsamem vorsichtigem Einäschern hinterblieb. Die Proben waren mit destillirtem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. 1. Luftwurzel; 2. u. 3. Stengel; 4. Rinde von 3; 5. Mark von 3; 6. Scheidentheil des Deckblatts von 3; 7. dünne Blätter ergaben folgende Procente :

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ . . . . | 0·48 | 0·05 | 0·11 | Spur | 0·36 | Spur | 0·32 |
| $Al_2O_3$ und $Fe_2O_3$ | 0·33 | 0·24 | 0·27 | 0·13 | 0·24 | 0·39 | 0·43 |
| CaO . . . . | 0·48 | 0·68 | 0·68 | 0·47 | 1·09 | 3·81 | 3·12 |
| MgO, KO, NaO Cl, $CO_2$, $SO_3$ etc. | 1·11 | 1·28 | 2·05 | 1·63 | 3·10 | 3·38 | 3·00 |
| Gesammtasche | 2·40 | 2·25 | 3·11 | 2·23 | 4·79 | 7·58 | 6·87. |

Preiſselbeeren.

Gräger (4) hat die Preiſselbeere, die Frucht von Vaccinium Vitis Idaea, untersucht nach dem von Fresenius (5) für die Obstarten eingeschlagenen Verfahren. Der durch viermal wiederholtes Ausziehen zerriebener völlig reifer Preiſselbeeren mit destillirtem Wasser erhaltene Saft enthielt :

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **20**, 561 aus Americ. Journ. of Pharm. [3] **17**, 230. — (2) Arch. Pharm. [2] **147**, 36; N. Jahrb. Pharm. **36**, 322. — (3) Pharm. J. Trans. [2] **1**, 242. — (4) N. Jahrb. Pharm. **36**, 208. — (5) Jahresber. f. 1857, 635.

Preifselbeeren.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Freie Säure (als Aepfelsäurehydrat berechnet) (mit mehr Recht allerdings als Citronensäure zu berechnen) | 1·97 | Kali | 0·06 |
| Fruchtzucker . . . . . . . . . . . . . | 5·18 | Kalk | 0·13 |
| Gerbsäure . . . . . . . . . . . . . . | 0·48 | Bittererde | 0·01 |
| Eiweifsartige Stoffe, Pectinsubstanzen, suspendirtes Fett etc. . . . . . . . . . . | 2·38 | Eisenoxyd | 0·02 |
| | | Wasser | 89·81 |

Die Beeren enthielten 10·18 Proc. auflösliche Stoffe, 85·61 Proc. Wasser und 4·20 Proc. bei 100° getrockneten Rückstands, der seinerseits 0·1 Proc. Asche gab. Die freie Säure ist hauptsächlich Citronensäure mit etwas Aepfelsäure. Auffallend ist der grofse Gehalt an Eisenoxyd. — Für das Einmachen empfiehlt Gräger den Zusatz von 5 bis 6 g doppelt-kohlens. Natron zu 0·5 kg Preifselbeeren.

Getrocknete Wallnufsrinde.

Th. Koller (1) hat Beobachtungen über die Bestandtheile der getrockneten Wallnufsrinde (cortex nucum Juglandium) angestellt. Durch Behandlung mit Aether wurden 5·72 Proc. der Rinde entzogen, darin eisengrünende Gerbsäure, Zucker, Oxalsäure; nachherige Behandlung mit Alkohol entzog 2·58 Proc.; darauf folgende Behandlung mit Wasser 9 Proc.; nach weiterer Behandlung mit Salzsäure entzog Kalilauge 52 Proc. Ein Alkaloïd konnte nicht gewonnen werden.

Regianin und Regiansäure.

T. L. Phipson (2) hat aus der *grünen Hülse der Wallnufs,* der Frucht von Juglans regia, durch Benzol das Regianin ausgezogen, eine gelbliche, in langgestreckten Octaëdern oder federähnlichen Prismengruppen krystallisirende Substanz. Das Regianin ist leicht zersetzbar und giebt mit Alkalien oder Ammoniak schön purpurrothe Lösungen, woraus Säuren braune Flocken fällen. Durch Wiederauflösen der letzteren in schwacher Natronlauge, Fällen durch Salzsäure und Waschen mit siedendem Wasser entsteht ein pechschwarzes amorphes dichtes Pulver, die

(1) N. Jahrb. Pharm. **36**, 308. — (2) Chem. News **24**, 119; Chem. Centr. 1871, 612; Rep. Br. Assoc. 1871 (2. Abth.), 76.

Regiansäure $C_6H_6O_7$. Dieselbe bildet ein braunes *Bleisalz* $PbO, C_6H_6O_7$, ein pechschwarzes *Silbersalz* und mit *Kalk* ein schönes fleischfarbiges Salz, welches durch Kochen seiner Lösungen mit wenig Ammoniak gefällt wird. Die Regiansäure ist unlöslich in Wasser, löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe, welche keine besondere Wirkung auf das Spectrum hat. Dieselbe scheint sich aus dem Regianin durch Oxydation zu bilden, welches bei Gegenwart von Natron aus der Luft den Sauerstoff absorbirt.

Persea gratissima. Th. Peckolt (1) hat von Persea gratissima die Fruchtschale, den Kern und die Fruchtpulpe, sämmtlich in frischem Zustande untersucht.

Pikrotoxin. J. Gaabe (2) hat Versuche über *Pikrotoxin* und einige seiner Derivate angestellt. Bei der Behandlung von Pikrotoxin mit Kalilauge entstanden Verbindungen, die durch Wasser- und Sauerstoffaufnahme aus dem Pikrotoxin hervorgegangen sein müssen. Die aufgenommenen Sauerstoffmengen zeigten bei einzelnen Versuchen Schwankungen und scheinen um so gröfser zu sein, je länger die Gemenge von Alkali und Pikrotoxin an der Luft erhitzt waren. Auch die durch Einwirkung von Barytwasser entstandenen Körper waren unter Wasser- und Sauerstoffaufnahme aus dem Pikrotoxin hervorgegangen. Nach Gaabe geht aus den Versuchen Barth's (3) und den Seinigen so viel hervor, dafs das Pikrotoxin eben so wenig eine Säure wie ein Glycosid ist, dafs es sich mit Basen erst nach Aufnahme von Wasser und theilweise von Wasser und Sauerstoff verbindet. Nach einem Theil der Versuche mit Essigsäure und mit Essigsäureanhydrid sind Acetylabkömmlinge des Pikrotoxins und seiner Wasser- beziehungsweise Sauerstoffverbindungen möglich. Man könnte fast zur Vermuthung gelangen, dafs verschiedene Reihen von Verbin-

(1) Arch. Pharm. [2] **146**, 114. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **10**, 449 bis 464, 481 bis 495. — (3) Jahresber. f. 1863, 586.

dungen aufgestellt werden dürfen, deren erste das Pikrotoxin und seine Wassercombinationen, deren zweite Oxy-, deren dritte Dioxyverbindungen dieser enthalten u. s. w.

O. Popp (1) hat die Aschenbestandtheile und den Stickstoffgehalt der Samen von Acacia nilotica und von Hibiscus esculentus in Aegypten bestimmt. Acacia nilotica, Hibiscus esculentus.

J. E. de Vrij (2) hat vor 20 Jahren in deutschen und englischen Bucheckern verhältnifsmäfsig viel Mangan gefunden (3). Bucheln.

W. v. Leutner (4) hat die Vanille, die Frucht der Vanilla planifolia andr., untersucht. Nach geschichtlichen und pharmakognostischen Bemerkungen beschreibt Derselbe die chemischen Untersuchungen, welche folgende Bestandtheile in procentischer Zusammensetzung ergaben : Vanille.

| | |
|---|---|
| Eigenthümliche aromatische krystallinische Substanz | 0·96 |
| Fett, aus Tripalmitin und Tristearin bestehend | 11·37 |
| Harz, in Aether löslich | 1·63 |
| Harz, in Aether unlöslich, in Alkohol löslich | 2·50 |
| Humussäuren und Proteïnsubstanzen | 5·28 |
| Gummi | 6·60 |
| Zucker | 9·98 |
| Cellulose | 8·09 |
| Feuchtigkeit | 19·90. |

Aufserdem enthält die Vanille Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure, Oxalsäure, Weinsteinsäure, Citronensäure und Aepfelsäure. Die trockene Substanz liefert 6 bis 7 Proc. Asche, deren procentische Zusammensetzung v. Leutner mittheilt. — Für die in der Vanille enthaltene krystallisirende Substanz, welche aufser der sehr unbedeutenden Reaction gegen Lackmuspapier durchaus keine anderen die Bezeichnung Stokkebye's (5) „Vanilla*säure*" rechtferti-

(1) Arch. Pharm. [2] **145**, 140. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **1**, 583. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 608. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. **10**, 641, 675, 706. — (5) Jahresber. f. 1864, 612.

Vanille. genden Eigenschaften besitzt und für welche daher die Gobbley'sche Benennung *Vanillin* beibehalten wird, giebt v. Leutner die Formel $C_9H_{11}O_5$. Durch Kochen mit Kalilauge ging dieselbe unter Aufnahme von Wasser in *Vanillinsäure* $C_9H_{13}O_6$ über, welche aus der beim Erkalten erhaltenen gelblichen Masse durch Salzsäure abgeschieden, in ätherischer Lösung durch Thierkohle entfärbt und aus Wasser umkrystallisirt wurde. Dieselbe bildet farblose vierseitige bei 79° schmelzende Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser (1), leicht löslich in Alkohol und Aether. Essigs. Bleioxyd, neutrales wie basisches, erzeugt einen weifsen in Wasser unlöslichen Niederschlag; salpeters. Silber einen gelblichweifsen Niederschlag; Rhodankalium brachte keine Trübung hervor; Platinchlorid gab einen rein gelben Niederschlag; Eisenchlorid erzeugte eine dunkelblauviolette Färbung. Analysirt wurde die Säure und das Metall bestimmt in dem durch Neutralisation der weingeistigen Lösung mit Barytwasser und Krystallisiren in büschelförmig vereinten Nadeln erhaltenen *Barytsalz*, in dem durch Neutralisiren mit Ammoniakflüssigkeit und Versetzen mit salpeters. Silber erhaltenen *Silbersalz* $C_9H_{12}AgO_6$ und in dem durch Fällen mit neutralem essigs. Bleioxyd erhaltenen *Bleisalz*.

Wilder Wein. E. v. Gorup-Besanez (2) hat in den Blättern des wilden Weines, Ampelopsis hederacea, etwas *Brenzcatechin* gefunden und neben Kaliumditartrat, Calciumtartrat und freier Weinsäure auch Gummi und eine nicht unerhebliche Menge gährungsfähigen Zuckers, der sich als Invertzucker oder richtiger als ein Gemenge von Levulose und Dextrose mit Ueberwiegen der ersteren kennzeichnete.

(1) Als Curiosum sei erwähnt, dafs v. Leutner das Gewicht einer gesättigten Lösung bei 18° auf den leeren Raum corrigirt und hierdurch das ursprüngliche, auf fünf Werthstellen angegebene, Verhältnifs von Säure zu Wasser 1 : 182·48 in 1 : 182·70 verbessert. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 905.

E. Reichenbach (1) hat in Maulbeerblättern aus Turkestan durchschnittlich 3·73 Proc. Stickstoff gefunden, also noch mehr als Ihm (2) die Untersuchung der japanesischen und chinesischen Blätter ergeben hatte. — J. v. Liebig (3) knüpft hieran Bemerkungen über Seidenraupenkrankheit und deren, theilweise in mangelhafter Pflege des Maulbeerbaums und ungenügender Bearbeitung und Düngung des Bodens zu suchenden, Ursachen (4). Maulbeerblätter und Seidenraupen.

Nach Ph. Zöller (5) ändert sich die Aschenzusammensetzung der Blätter während ihres Wachsthums fortwährend. Mit dem Aelterwerden nehmen die Blätter absolut und relativ an Kali und Phosphorsäure ab, dagegen an Kalk und Kieselsäure zu. Da nun die Güte eines Thee's im umgekehrten Verhältnifs zum Alter der Blätter steht, so läfst sich durch die Aschenanalyse die Qualität eines Thee's feststellen. Diese Voraussetzung bestätigte sich durch die Untersuchung einer ausgezeichneten vom Himalaya stammenden Theesorte. Um die Menge von löslichen Bestandtheilen zu erhalten, welche in den wie üblich bereiteten Theeaufgufs übergehen, wurden 100 g Thee zuerst mit 3 l kochendem destillirtem Wasser 1/4 Stunde übergossen und dann der Blätterrückstand noch einmal mit 3 l kochendem Wasser 1/4 Stunde in Berührung gelassen. Durch Eindampfen der Auszüge und Austrocknen des Rückstandes bei 100° wurden 36·26 Proc. Extractmenge gefunden trotz der unvollkommenen Erschöpfung des Thee's. Die näheren Versuchswerthe sind nachstehend zusammengefafst : Himalayathee.

100 Thl. lufttrockener Himalayathee enthielten :

| Wasser | Stickstoff | Theïn | Asche |
|---|---|---|---|
| 4·95 | 5·38 | 4·94 | 5·63. |

(1) Ann. Chem. Pharm. 158, 92; Dingl. pol. J. 200, 326. — (2) Jahresber. f. 1867, 796. — (3) Ann. Chem. Pharm. 158, 96; Dingl. pol. J. 200, 329. — (4) Vgl. auch Liebig, Jahresber. f. 1867, 797. — (5) N. Rep. Pharm. 20, 457; Ann. Chem. Pharm. 158, 180; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 411; Pharm. J. Trans. 1871, [3] 2, 161.

Himalaya-thee.

100 Thl. lufttrockener Thee gaben beim Ausziehen mit heifsem Wasser :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Extract, bei 100° getr. | 36·26 | darin | Asche | 4·04 |
| | | | Stickstoff | 3·56 |
| Blätterrückstand, bei 100° getr. | 58·83 | darin | Asche | 1·80 |
| | | | Stickstoff | 2·26. |

Es enthielten 100 Theile :

| | Lufttrockener Thee | Extract bei 100° getr. | Ausgezogene Blätter bei 100° getr. |
|---|---|---|---|
| Stickstoff | 5·38 | 10·09 | 3·48 |
| Asche | 5·63 | 11·46 | 3·06. |

Aschenzusammensetzung :

| | Theeasche | Extractasche | Asche des ausgezogenen Blatts |
|---|---|---|---|
| Kali | 39·22 | 55·15 | 7·34 |
| Natron | 0·65 | 0·68 | 0·69 |
| Magnesia | 6·47 | 3.18 | 11·45 |
| Kalk | 4·24 | 0·95 | 10·76 |
| Eisenoxyd | 4·38 | 1·73 | 9·53 |
| Manganoxyduloxyd | 1·03 | 0·43 | 1·97 |
| Chlor | 0·81 | 0·81 | Spur |
| Phosphorsäure | 14·55 | 7·89 | 25·41 |
| Schwefelsäure | Spur | Spur | Spur |
| Kieselsäure | 4·35 *) | 2·92 | 7·57 *) |
| Kohlensäure etc. | 24·30 | 26·31 | 25·28 |

*) Sandhaltig.

Es setzten sich 100 Thl. Theeasche zusammen aus :

30·82 Asche der mit Wasser ausgezogenen Blätter,

69·18 Asche des Extracts.

Zur *Bestimmung des Theïngehalts* wurde der bei 100° getrocknete und fein gepulverte Thee mit gering verdünnter Schwefelsäure bis zur Verflüssigung auf dem Wasserbade digerirt, mit etwas Wasser verdünnt, mit breiigem Bleioxydhydrat die Schwefelsäure hinweggenommen und die Masse successive mit heifsem 86 procentigem Alkohol erschöpft. Die über Nacht gestandene Lösung zeigte einen weifsen Absatz, den Liebig für *Theobromin* hielt. Beim Concentriren der mit etwas Blutkohle entfärbten Flüssigkeit wurde der gröfste Theil des Theïns in weifsen seide-

glänzenden Nadeln erhalten; der weiter eingedampften Mutterlauge wurde der Rest des Theïns durch Aether entzogen. Himalaya-thee.

Aus den mitgetheilten Zahlen ist auch ersichtlich, mit welcher Leichtigkeit ausgezogene Theeblätter von nicht ausgezogenen unterschieden werden können. In ihrer Asche enthalten die ausgezogenen Blätter nur wenig Kali, dagegen viel Kalk (Magnesia und Eisenoxyd) und viel Phosphorsäure. Dieselben können auch nicht mit älteren Theeblättern verwechselt werden, denn in der Asche dieser findet sich neben wenig Kali und viel Kalk nur wenig Phosphorsäure. — Ein hoher Gehalt an Kali und Phosphorsäure und ein gleichzeitig geringer an Kalk läſst nicht nur auf den Jugendzustand der Blätter schlieſsen, sondern auch auf deren hohen Gehalt an in Wasser löslichen Bestandtheilen, an Theïn und an sonstigen Stickstoffkörpern.

N. Günther (1) theilt Bestimmungen über den Alkaloïdgehalt verschiedener Theile dieser beiden Pflanzen mit (1). Er giebt die folgende Zusammenstellung: Atropa Belladonna und Datura Stramonium, Alkaloïdgehalt.

Atropa Belladonna:

| | Angewandte Menge | Alkaloïd | Flüssigkeitsgehalt |
|---|---|---|---|
| Blätter | 50 g | 0·1016 | 75·7 Proc. |
| Stengel | 50 „ | 0·0211 | 71·1 „ |
| Reife Früchte | 50 „ | 0·1064 | 74·6 „ |
| Samen | 40 „ | 0·1388 | 13·2 „ |
| Unreife Früchte | 50 „ | 0·0985 | 79·76 „ |
| Wurzeln | 64 „ | 0·0396 | 70·6 „ |

Datura Stramonium:

| | Angewandte Menge | Alkaloïd | Flüssigkeitsgehalt |
|---|---|---|---|
| Samen | 50 g | 0·1276 | 29·8 Proc. |
| Stengel | 50 „ | 0·0092 | 70·8 „ |
| Blätter | 50 „ | 0·0384 | 74·9 „ |
| Wurzeln | 34 „ | 0·0081 | 63·7 „ |

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 19, 598.

Sennesblätter.

E. Bourgoin und E. Bouchut (1) haben chemische und physiologische Untersuchungen über die Natur der purgirenden Substanzen der Senna ausgeführt. Letztere gehört nicht zu den Körpern, welche einen einzigen wirksamen Bestandtheil besitzen. Sieht man von der nur in geringer Menge vorhandenen *Chrysophansäure* ab, so enthält die Senna noch mindestens zwei purgirende Substanzen: die *Cathartinsäure* (2) und einen in dem *sogenannten Cathartin* enthaltenen Körper.

Dragendorff (3) bemerkt hierzu in einem offenen Brief, dafs Bourgoin und Bouchut die Dissertation Kubly's „über das wirksame Princip und einige andere Bestandtheile der Sennesblätter" und Sein (4) in der Russ. Zeitschr. Pharm. veröffentlichtes Referat entweder nicht in Händen gehabt oder nicht verstanden haben. Dieselben würden sonst den wichtigsten Rath, den Kubly und Er für die Darstellung der Cathartinsäure geben, alle wässerigen Lösungen derselben bei Luftabschlufs einzudampfen, nicht übersehen und gefunden haben, dafs das Eindampfen der wässerigen Sennesblätterauszüge, wie Dieselben es ausgeführt haben, eine Zersetzung der Cathartinsäure bedingt. Dieselben würden den Grund der purgirenden Wirkung des nach Lassaigne und Feneulle's Vorschrift dargestellten Cathartins in einer Beimengung von Cathartinsäure und nicht in einer besonderen weiter zu untersuchenden Substanz vermuthet haben.

Sennesblätter: complexe Natur des Cathartins.

E. Bourgoin (5) hat weiterhin gefunden, dafs der von Lassaigne und Feneulle (6) aus den Sennesblättern gezogene und als Cathartin bezeichnete purgirende Stoff ein Gemenge von drei verschiedenen Substanzen ist,

(1) Bull. soc. chim. [2] **15**, 12 bis 18. — (2) Vgl. Dragendorff und Kubly, Jahresber. f. 1866, 705. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. **10**, 673. — (4) Jahresber. f. 1866, 705. — (5) Compt. rend. **73**, 1449; Bull. soc. chim. [2] **16**, 58; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 606. — (6) Jahresber. f. 1849, 488.

nämlich von *Chrysophansäure*, von einem rechtsdrehenden *Zucker* und von *Chrysophanin*, einer neuen Substanz. Zu deren directer Darstellung aus den Sennesblättern wird ein sehr concentrirter Auszug derselben von schleimigen Substanzen durch Alkohol befreit, die klare Lösung durch neutrales essigs. Blei gefällt, aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, dann zur Syrupconsistenz verdunstet und der Rückstand mit 90grädigem Alkohol behandelt. Das darin Unlösliche, welches das Chrysophanin enthält, wird in einer kleinen Menge Wasser gelöst und durch starken Alkohol gefällt. Diefs letztere Verfahren wiederholt man so lange, bis der Alkohol ungefärbt bleibt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure ist das Chrysophanin rein und weifs. Bourgoin hat sich ferner überzeugt, dafs das sogenannte Cathartin keine Spur der von Dragendorff und Kubly (1) beschriebenen *Cathartinsäure* enthält. Sennesblätter: complexe Natur des Cathartins.

H. Vohl und H. Eulenburg (2) haben Untersuchungen ausgeführt über die physiologische Wirkung des Tabaks als narcotisches Genufsmittel, mit besonderer Berücksichtigung der Bestandtheile des Tabaksrauchs. Nach einem geschichtlichen Ueberblick über chemische Untersuchungen des Tabaks kommen Dieselben zu dem Schlufs, dafs man ohne alle Berechtigung die Wirkung des Tabaks beim Rauchen lediglich einem Gehalte an Nicotin im Tabaksrauche zugeschrieben hat. Von dem im Handel vorkommenden Tabakspräparaten ist der Nicotingehalt des Rauchtabaks nicht zu bezweifeln. Nach dem verhältnifsmäfsig geringen Nicotingehalt des *Schnupftabaks* und den verschwindend kleinen Mengen von Nicotin in den stärkeren *Kautabaken* können sich beim Gebrauche dieser Tabakssorten keine Krankheitserscheinungen ausbilden, welche Tabak.

(1) Jahresber. f. 1866, 705. — (2) Arch. Pharm. [2] **147**, 130 bis 167.

Tabak. mit einer Nicotinvergiftung Aehnlichkeit haben. Zur chemischen Untersuchung der beim Verbrennen des Tabaks beziehungsweise beim *Tabakrauchen* sich erzeugenden chemischen Verbindungen wurde ein Tabak von 4 Proc. Nicotingehalt angewandt. Das Rauchen wurde mittelst eines Aspirators bewirkt und der Rauch zuerst durch concentrirte Kalilauge und alsdann durch verdünnte Schwefelsäure gesaugt. In der Kalilauge wurden vorgefunden *Cyan-* und *Schwefelwasserstoff*, ferner *Essig-*, *Ameisen-*, *Metaceton-*, *Butter-*, *Baldrian-* und *Carbolsäure*; zweifelhaft blieb die Anwesenheit von Capron-, Capryl- und Bernsteinsäure. Die butterartig erstarrte ölige Masse, welche sich über der Kalilauge angesammelt hatte, lieferte in geringer Menge zuerst überdestillirende *Kohlenwasserstoffe aus der Benzolreihe*, unter welchen Benzol selbst sich nicht befand; bei höherer Temperatur ging eine erstarrende Substanz über, welche nach dem Auspressen und mehrmaligen Umkrystallisiren aus Aether perlmutterglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 64 bis 65° und von höherem Siedepunkt als das Quecksilber darstellte und deren procentische Zusammensetzung wie Pikrinsäure-Verbindung ebenfalls für eine Identität mit dem von Knauss entdeckten, von Fehling (1) untersuchten und später von Fritsche (2) genauer bestimmten *Kohlenwasserstoff* $C_{19}H_{18}$ sprachen. Aus der verdünnten Schwefelsäure, welche zur Absorption gedient hatte, wurde die ganze Reihe der *Picolin-* beziehungsweise *Pyridinbasen* erhalten, welche den Anilinbasen homolog sind, nämlich *Pyridin* $C_5H_5N$, *Picolin* $C_6H_7N$, *Lutidin* $C_7H_9N$, *Collidin* $C_8H_{11}N$, *Parvolin* $C_9H_{13}N$, *Coridin* $C_{10}H_{15}N$, *Rubidin* $C_{11}H_{17}N$ und wahrscheinlich *Viridin* $C_{12}H_{19}N$. Der gröfste Theil der im Tabaksrauch enthaltenen Basen besteht aus Collidin, wenn der Tabak in der Form von Cigarren geraucht wird und besondere Versuche ergaben

(1) Jahresber. f. 1858, 439. — (2) Jahresber. f. 1858, 440.

die Identität des *Collidins* mit der von Baeyer (1) nach der Darstellungsweise *Aldehydin* genannten Base. Obgleich bei der Untersuchung der Basen des Tabakrauchs die gröfste Vorsicht angewendet wurde, so konnte doch *keine Spur von Nicotin* nachgewiesen werden. Es gehören die im Tabaksrauche vorhandenen flüchtigen Basen, mit Ausnahme von *Ammoniak* und Spuren von Aethylamin, sämmtlich zur Picolin- beziehungsweise Pyridinreihe; vielleicht sind auch noch aufserdem die *Pyrrholbasen* vertreten. In den nicht verdichtbaren Gasen des Tabaksrauchs wurden aufser *Sauerstoff* und *Stickstoff* noch *Sumpfgas* und *Kohlenoxyd* in sehr wechselnden und geringen Mengen angetroffen. — Die Thatsache, dafs man sehr starken Tabak zu Cigarren verwenden kann, welchen man aus Pfeifen kaum rauchen könnte, erklärt sich aus dem reichlichen Auftreten des höchst flüchtigen und betäubenden Pyridins beim *Pfeifenrauchen*, wohingegen beim *Cigarrenrauchen* wenig Pyridin, aber viel Collidin sich erzeugt. Ueberhaupt treten beim Pfeifenrauchen die flüchtigen Basen in verhältnifsmäfsig gröfserer Menge auf. — Zur Ermittelung der physiologischen Wirkung der im Tabaksrauche enthaltenen Basen haben Eulenburg und Vohl an Tauben und Kaninchen Versuche angestellt über die Wirkung der leichtflüchtigen wie der schwerflüchtigen aus dem Tabaksrauche erhaltenen Picolin- beziehungsweise Pyridinbasen, über die Wirkung der aus Taraxacum officinale, sowie der aus Weidenholz und aus Datura Stramonium dargestellten Pyridinbasen. Aus denselben geht hervor, dafs alle *Picolinbasen* sehr *giftig* sind und sich nur durch die Schnelligkeit und Intensität ihrer Wirkung unterscheiden. Reines *Nicotin* wirkt furchtbar heftig und fast ebenso blitzähnlich schnell wie Blausäure. — Die beobachteten Vergiftungen durch den Tabaksschmergel, welcher sich auch in geringem

Tabak.

(1) Jahresber. f. 1868, 728.

Grade an dem durch den Speichel erweichten Cigarrenende ausbilden kann, sind nicht durch einen Gehalt an Nicotin, sondern an Picolin- beziehungsweise Pyridinbasen bedingt.

Opium. P. O. Reveil (1) leitet Untersuchungen über das Opium ein durch geschichtliche Bemerkungen, welche bis in das sagenhafte Alterthum zurückgreifen, und durch die Wiedergabe von Versuchsergebnissen von Aubergier (2), wonach man in Frankreich Opium von einem Morphingehalt bis zu 18 Proc. (3) erhalten kann und das einheimische mit dem ausländischen von derselben Mohnvarietät vollkommen übereinstimmt. Zur *Prüfung des Opiums* ändert Reveil das Verfahren von Guillermond (4) folgendermaſsen ab : 20 g zerschnittenes Opium werden mehrere Minuten lang in einem Porcellanmörser mit ungefähr 60 g käuflichem Alkohol macerirt und nach dem Auspressen durch feine Leinwand demselben Verfahren wiederholt bis zur vollständigen Erschöpfung unterworfen. Zu einem Viertel der vereinigten Lösungen wird tropfenweise Ammoniakflüssigkeit aus einer getheilten Bürette gefügt bis zur Bläuung von Lackmuspapier und dann zu der dreifachen Ammoniakmenge der Rest der Lösung auf einmal gegossen, 48 Stunden stehen gelassen, abfiltrirt und mit destillirtem Wasser ausgewaschen bis dieses farb- und geschmacklos durchläuft. Der getrocknete und gewogene Niederschlag giebt an siedenden Alkohol das Morphin und Narcotin ab und es bleibt ein Rückstand, welcher der Hauptsache nach aus basischen Kalksalzen besteht. Die beiden beim Erkalten auskrystallisirten Basen werden getrocknet und gewogen und beim Behandeln mit einer Zwanzigstel-Potaschelösung bleibt das *Narcotin* allein zurück, dessen Gewicht von dem vorhinigen abgezogen wird,

(1) Monit. scientif. 1871, **13**, 312 bis 339. — (2) Mémoires de l'Académie impériale de médecine **19**. — (3) Vgl. Aubergier, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 622. — (4) Jahresber. f. 1849, 607.

um dasjenige des *Morphins* zu erhalten. — Schliefslich bespricht Reveil das Opiumessen und -rauchen sowie die Verbrennungsproducte des Opiums unter denselben Bedingungen, unter denen man es raucht, und ist der Meinung, dafs das Kohlenoxyd einen grofsen Antheil hat an den durch Opiumrauchen hervorgerufenen Zufällen. Opium

J. S. Ward (1) fand in einem Opium vom Südosten der Colonie Victoria 9 Proc. Morphium, 4 Proc. Narcotin, 6 Proc. Mekonsäure.

W. Skey (2) hat in der sehr bitteren Rinde von Coprosma grandifolia überhaupt keine Alkaloïde und insbesondere keine der Chinagruppe in bemerkenswerther Menge auffinden können. Eine Abkochung von 200 g der gepulverten Rinde mit schwacher Salzsäure auf $^1/_2$ Unze eingedampft und filtrirt, gab keine Niederschläge mit Sulfocyanquecksilber oder -zink oder mit Gerbsäure. Coprosma grandifolia.

Von J. Jobst (3) sind Analysen javanischer Chinarinden mitgetheilt worden. Die Bezeichnung ist die der holländischen Maatschappy. *Nr. I T. P. Java Königs-Chinarinde.* Summe der Alkaloïde 3·2 Proc., darunter viel Conchinin und Cinchonin, dagegen nur eine Spur von Chinin, kein Chinidin. (Gunning fand 3·5 Proc. in Aether lösliches Alkaloïd [worin viel Chinidin] und 2 Proc. in Aether unlösliches Alkaloïd). *Nr. II und III T. P. Java Königs-Chinarinde.* Summe der Alkaloïde 3·5 Proc., dabei 1·7 Chinin, etwas Chinidin, Conchinin, Cinchonin (nach Gunning 2·1 Proc. in Aether lösliches Alkaloïd mit wenig Chinidin und 1·3 Proc. in Aether unlösliches). *Nr. IV.* Summe 1·9 Proc., nämlich 0·5 Proc. Chinin, Cinchonin, Chinidin, Conchinin (Gunning 1·5 Proc. in Aether lösliches, wenig Chinidin enthaltendes Alkaloïd und 1 Proc. in Aether unlösliches). *Braune Java-Rinde.* Summe 1·2 Proc., haupt- Javanische Chinarinden, Alkaloïdgehalt.

(1) Pharm. J. Trans. [3] **1**, 548. — (2) Chem. News **23**, 18; Pharm. J. Trans. [3] **1**, 628. — (3) N. Jahrb. Pharm. **34**, 18; N. Rep. Pharm. **19**, 341.

Javanische Chinarinden, Alkaloïd-gehalt. sächlich Chinidin (Gunning 1·1 Proc. in Aether lösliches und 0·9 Proc. in Aether unlösliches Alkaloïd).

In einem Nachtrage zu dieser Mittheilung führt Henkel(1) einige Analysen über die Vertheilung der Alkaloïde in der Stamm- und Wurzelrinde an: „De Vrij fand in der Stammrinde von Cinchona Pahudiana How. 1·27, in der Wurzelrinde 2·82 Proc. Alkaloïde; im Stamm Cinchonin und Cinchonidin, dagegen kein Chinin, in der Wurzelrinde 1·85 Proc. Chinin. Die Stammrinde einer 2jährigen Pflanze enthielt 0·09 Proc. Alkaloïde, darunter kein Chinin, die Rinde der Wurzelfasern 2 Proc. Alkaloïde (neben Cinchonin und Cinchonidin 1·6 Proc. Chinin). Die Wurzel war über 2 Jahre alt. Stämme sollen nach De Vrij nicht mehr zur Darstellung von Alkaloïden dienen können. — Howard fand, dafs der Chiningehalt in der Wurzel bedeutend geringer ist, als in den Stammrinden."

Chinarinden. Nach O. Hesse (2) kann die Grahe'sche (3) Reaction fernerhin nicht dazu dienen, um danach die ächten Chinarinden von den falschen zu unterscheiden, sondern um in einer Rinde das Vorkommen der eigentlichen Chinaalkaloïde festzustellen. Eine wiederholt im englischen und deutschen Markte angetroffene falsche Rinde, welche Hesse in Uebereinstimmung mit Flückiger wegen ihrer schönen rothen Farbe China cuprea nennt, besteht die Grahe'sche einfache Prüfung. Zwei Proben aus verschiedenen Bezugsquellen ergaben folgende Procentgehalte an wasserfreien Alkaloïden :

| | | |
|---|---|---|
| Chinin . . . . . | 1·20 | 1·26 |
| Conchinin . . . | 0·46 | 0·28 |
| Cinchonin . . . | 0·22 | 0·24 |
| Amorphe Basen *) . | 0·37 | 0·34 |
| Summe der Alkaloïde | 2·25 | 2·12. |

*) Diese amorphe Partie scheint mit Chinoïdin identisch zu sein.

(1) N. Rep. Pharm. **19**, 656. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 818; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] **16**, 373; Chem. Centr. 1871, 760. — (3) Jahresber. f. 1858, 631; f. 1859, 543.

Demnach stellt die China cuprea eine falsche Chinarinde dar, die doch den wichtigsten Bestandtheil der ächten Chinarinden, nämlich das Chinin, in nicht unerheblichen Mengen enthält. Chinidin und Paricin haben sich bis jetzt in der China cuprea nicht vorgefunden.

Bryonicin, Nitronaphtalin.

L. de Koninck und P. Marquart (1) erklären, dafs sämmtliche Eigenschaften, welche Sie (2) von dem Bryonicin und dessen Derivaten beschrieben hatten, wörtlich auf das Nitronaphtalin und dessen Derivate zu übertragen sind. Ein damals in der Marquart'schen Fabrik thätiger Chemiker hatte Ihnen versichert, das Ihnen übergebene Präparat direct aus der Wurzel von Bryonia dioïca erhalten zu haben.

---

Gährung und Hefe. Gährung.

C. O. Harz (3) hat Untersuchungen über die Alkohol- und Milchsäuregährung veröffentlicht. Die geschichtliche Einleitung schliefst mit der Bemerkung, Chemiker und Botaniker seien heute wenigstens darüber einig, dafs Gährungserscheinungen nur durch lebende Organismen bewerkstelligt werden könnten, wenn auch die Frage über das Wie noch verschieden beantwortet werde. Harz theilt dann Beobachtungen über Gährung und Fermente sowie Zellenentwicklung mit und nach Beschreibung von Versuchen über die Bierhefe und ihre Assimilationsproducte definirt er die *alkoholische Gährung* als einen durch die Assimilationsthätigkeit der Hefe bedingten physikalisch-chemischen Vorgang, bei dem die Hefezellmembran den in wässeriger Lösung befindlichen Zucker assimilire; während nun die in jeder Hefezelle entstehenden und heranwachsen-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 921; Bull. soc. chim. [2] **16**, 42. — (2) Jahresber. f. 1870, 875. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **20**, 392 bis 428, 481 bis 512.

Gährung. den Tochterzellen die Gröfse ihrer Mutterzelle erreichen, zerfalle die Membran der letzteren in von aufsen nach innen fortschreitender (sog. rückschreitender) Metamorphose in Folge ihrer fortgesetzten Assimilationsthätigkeit in Alkohol, Bernsteinsäure und in die übrigen Producte der geistigen Gährung. — Nach mehrfach angestellten Versuchen und Reactionen über die sogenannte *Gallussäure-Gährung* tritt hier irgend eine Säure, vielleicht ebenfalls die Bernsteinsäure auf, welche die Spaltung des Tannins in Traubenzucker und Gallussäure bewirkt. — Gemäfs weiteren Versuchen über die *Milchsäurefermente* läfst sich in gleicher Weise wie die Bierhefe als Milchsäure erzeugendes Ferment wirken kann und hierbei ihre Form ändernd die Gestalt der Milchsäurefermente annimmt, auch die Milchhefe als Alkoholerzeuger benutzen, wofern sie in geeignete Medien, als Rohr- oder Traubenzuckerlösungen, mit den erforderlichen Nährstoffen gebracht wird. — Nach Beschreibung einer praktischen Bereitungsweise milchs. Salze (1) schliefst Harz seine Abhandlung mit folgenden allgemeineren Bemerkungen : Je nach der Abstammung der sogenannten *Gährproducte* würde man zwei Arten derselben, directe und indirecte, wohl aus einander zu halten haben. Die directen würden die von der Umwandlung der Fermentmembranen herrührenden Verbindungen sein, die indirecten dagegen würden nebenbei in Folge der aus der Fermentmembran hervorgegangenen Gährproducte entstanden sein. Dem entsprechend würde der bei den Gährungen sich bildende Alkohol, ebenso wie die Bernsteinsäure, das Glycerin, die Kohlensäure, Milch- und Buttersäure directe Gährproducte sein. Andere bei Gährungsprocessen resultirende Producte wie z. B. die Gallussäure sind nicht aus der Fermentzellwand sondern indirect erst nach dem Auftreten einer aus der Membran des Ferments entstande-

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 560.

nen Säure gebildet worden. Solche Gährproducte würden als indirecte, die Gallussäuregährung und ähnliche selbst aber als Pseudogährungen zu bezeichnen sein. Gährung.

Pasteur (1) hält der Abhandlung v. Liebig's (2) gegenüber Seine (3) Anschauungen über Alkoholgährung und Essiggährung und die strenge Genauigkeit der denselben zu Grunde liegenden Versuche aufrecht. Gährende Media habe Er durch Zusammenbringen von nur drei Arten von Substanzen erzeugt: nämlich eines gährungsfähigen Körpers, passend gewählter Mineralsalze und von Fermentkeimen. Bringt man z. B. zu einer sehr reinen Lösung von krystallisirtem Kalklactat die Phosphate von Ammoniak, Magnesia und Kali nebst geringen Mengen von Ammoniaksulfat und endlich die Vibrionenkeime oder die ausgebildeten Vibrionen, so ist in einigen Tagen das Lactat vollständig verschwunden und es hat sich eine endlose Menge neuer Vibrionen gebildet. So lange noch Kalklactat vorhanden ist vermehren sich die Vibrionen und bewegen sich in der Flüssigkeit. Ist das Lactat ganz zersetzt, so fallen die Vibrionen wie Cadaver auf den Boden des Gefäfses. Ferner gebe es nirgends einen Tropfen in Berührung mit Luft sauer gewordenen Weines ohne vorgängige Anwesenheit von Mycoderma aceti. Pasteur macht sich anheischig, in Gegenwart von Liebig und eines oder mehrerer von Letzterem zu wählender Academiemitglieder mit von Liebig zu liefernden Substanzen die beiden von Letzterem bestrittenen Grundversuche zu wiederholen, nämlich in einem mineralischen Medium so viel Bierhefe zu bereiten als Liebig vernünftigerweise verlangen könne, oder einige Pfunde Vibrionenfleisch aus krystallisirbaren mineralischen Bestandtheilen und der gährungsfähigen organischen Substanz darzustellen und ferner auf den Buchen-

(1) Compt. rend. **73**, 1419; Instit. 1871, 198. — (2) Jahresber. f. 1870, 888. — (3) Jahresber. f. 1860, 108, 514; f. 1861, 159, 726; f. 1862, 475; f. 1863, 578.

Gährung. holzspänen einer von Liebig erwähnten Münchener Essigfabrik die Gegenwart von Mycoderma aceti nachzuweisen.

Fremy (1) nimmt an den Ausführungen Pasteur's Veranlassung zu der Erklärung, dafs Er heute noch die von Ihm vor 30 Jahren ausgesprochenen Meinungen über die Erzeugung der Fermente beibehalte. Pasteur (2) erklärt in Seiner Antwort die Behauptungen von Fremy für durchaus irrig, wonach Caseïn bald Alkoholferment, bald Milchsäureferment, bald Buttersäureferment erzeuge und wonach bei der Weinbildung es der Traubensaft sei, welcher in Berührung mit Luft die Hefekörnchen erzeuge. Bei einer späteren Gelegenheit erbietet sich Pasteur (3) zu beweisen, dafs natürlicher Traubensaft in Berührung mit Luft, welche ihrer Keime beraubt ist, weder gähren noch organisirte Hefe entstehen lassen kann. Dieser Versuch sei im Grunde identisch mit den schon früher von Ihm (4) über Blut und Harn ausgeführten.

Fermente. A. Trecul (5) macht darauf aufmerksam, dafs Er (6) schon früher die Bacterien mit der Milchsäurehefe Pasteur's identificirt habe. Dieser Schlufs sei 1869 bestätigt worden durch H. Hoffmann (7) in Seiner von der Pariser Academie preisgekrönten Untersuchung, wonach die Milchsäurebildung den Bacterien zugeschrieben werden müsse. Er weiche aber darin von Hoffmann ab, dafs Dieser die Bacterien als durch die Luft oder die angewandten Substanzen eingeführt betrachte, während Er sie für gebildet erachte durch die Veränderung der Eiweifssubstanz in der von Ihm angewandten Bierwürze. Nach den Beobachtungen von Trecul besteht folgende Reihe von Umwandlungen: es verwandelt sich Eiweifssubstanz in Bacterien oder unmittelbar in Alkoholhefe oder in Myco-

(1) Compt. rend. **73**, 1424. — (2) Compt. rend. **73**, 1427. — (3) Compt. rend. **73**, 1461. — (4) Jahresber. f. 1863, 581. — (5) Compt. rend. **73**, 1453 bis 1460. — (6) Compt. rend. 1868, **67**, 1156. — (7) Ann. sc. nat. 1869, [5] **11**, 61.

derma; Bacterien in Milchsäurehefe unter Verlust der Bewegungsfähigkeit; Milchsäurehefe in Alkoholhefe; diese in Mycoderma cerevisiae; endlich letzteres in Penicillium. Trecul sucht diese Behauptung kurz zu rechtfertigen. Fermente.

H. Hoffmann (1) hält die beiden Fermentreihen *Hefe* und *Bacterien* streng auseinander, erkennt für beide einen spontanen Ursprung nicht an, erklärt die Hefeformen als Abkömmlinge von Schimmeln (Mucor und anderen) und bestreitet gegen Pasteur ihre specifische Natur, indem Er das Specifische der Gährungsformen in dem Medium, in den äufseren Verhältnissen sucht. So könne derselbe Pilz Alkohol- und Essigsäurebildung induciren je nach den Umständen (bleibende Berührung mit Luft oder Abschlufs derselben durch Versenkung des Ferments in die Flüssigkeit). Er giebt ferner an, dafs diejenigen Bacterien, welche die Milch sauer machen, formell nicht unterschieden werden können von denjenigen, welche weiterhin die käsige Fäulnifs der Milch unter Ammoniakentwickelung begleiten und veranlassen.

Nach Untersuchungen von A. Béchamp (2) sind die Mikrocymen unter günstigen Verhältnissen die Urheber für die Bacterien und die Zellen und verwandelte sich auch umgekehrt eine Fermentzelle in Mikrocymen und Bacterien, indem die Hefe sich selbst resorbire und zu Mikrocymen zurückführe, die hierauf ihrerseits in Vibrionen, Bacterien u. s. w. umschlagen. Wenn hiernach wirklich die in Mikrocymen und Bacterien zurückgeführte Bierhefe aufhöre Alkoholferment zu sein, um Milchsäureferment, Buttersäureferment u. s. w. zu werden, so beruhe die Eigenschaft, ein Ferment dieser oder jener Art zu sein, nicht auf der eigentlichen Substanz des Ferments, sondern auf seiner Organisation, auf seiner Structur.

(1) In der zuletzt angeführten Abhandlung, deren Original mit Abbildungen sich findet in Botanische Zeitung 1869, April. — (2) Ann. chim. phys. [4] **23**, 443.

Alkoholgährung.

Dubrunfaut (1) hat Mittheilungen über Alkoholgährung und Alkoholferment, sowie über die Bildung von Ammoniak während der Alkoholgährung gemacht, an deren erste sich Bemerkungen von Chevreul (2) anreihen.

Nach Is. Pierre (3) ist bei der mit höherer Temperatur thätigeren und rascheren Gährung die Bildung von höheren, Butyl- und Amyl-, Alkoholen beträchtlicher, in Folge dessen die Aethylalkoholausbeute merklich geringer wird. Bei möglichst niedriger Temperatur bilden sich kaum Butyl- und Amylalkohol, aber es kann noch Propylalkohol entstehen, welcher bei der Prüfung wie gewöhnlicher gerechnet wird. Auch ist zur Erklärung des Verlustes an Alkoholausbeute der Wasserausscheidung bei Bildung der höheren Alkohole Rechnung zu tragen:



$$4\,C_{12}H_{12}O_{12} = 4\,C_8H_{10}O_2 + 16\,CO_2 + 8\,HO,$$



$$5\,C_{12}H_{12}O_{12} = 4\,C_{10}H_{12}O_2 + 20\,CO_2 + 12\,HO.$$

Neue Gährungstheorie.

A. Petit (4) stellt folgende neue Gährungstheorie auf: In einer Zuckerlösung wird bei Gegenwart von Hefekügelchen Wasser zersetzt. Der Sauerstoff verbindet sich, wenigstens für einen Moment, mit der Substanz der Hefekügelchen. Der Wasserstoff bildet im Entstehungszustand mit einem Molekül Zucker den Alkohol, die Kohlensäure und 1 Aeq. Wasserstoff im Entstehungszustand, welches von Neuem ein Molekül Zucker zersetzt. Secundäre Reactionen, wie die Bildung von Glycerin nach $C_{12}H_{12}O_{12} + 4\,H = 2\,C_6H_8O_6$, beschränken die theoretisch unbegrenzte Wirkung des Wasserstoffs. Dafs nicht der Sauerstoff den Anstofs zur Zersetzung des Zuckers gebe, gehe daraus hervor, dafs zwei gährende Flüssigkeiten, von denen die eine 1 Proc. schwefligs. Natron ent-

(1) Compt. rend. **73**, 200, 263, 459. — (2) Compt. rend. **73**, 204. — (3) Compt. rend. **73**, 317; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 543. — (4) Compt. rend. **73**, 267; Chem. Soc. J. [2] **9**, 897; Chem. Centr. 1871, 542; Pharm. J. Trans. [3] **2**, 409.

hält, gleichviel Kohlensäure entwickeln, obwohl der Sauerstoff zur Umwandlung von Sulfit in Sulfat gedient hat.

Alkoholische Gährung und Ernährung des Bierhefepilzes.

Aus Untersuchungen von A. Mayer (1) über die alkoholische Gährung und die Ernährung des Bierhefepilzes, über welche zum Theil schon früher (2) berichtet wurde, sei noch folgende verallgemeinernde Bemerkung bezüglich des ursächlichen Zusammenhangs zwischen Zuckerzerfall und Hefesprossung hervorgehoben : Auch bei der Neubildung der Hefe ist der Procefs der Ablagerung der Cellulose der neu entstehenden Sprossungen aus einem zuckerhaltigen Protoplasma unabänderlich an einen andern chemischen Vorgang geknüpft, der aber diesmal nicht in einer vollständigen Verbrennung eines andern Theils der organischen Substanz des Zellsafts, sondern in einer inneren Spaltung eines andern Theils des Zuckers des Zellsafts in niedriger und höher oxydirte Producte besteht, bei der aber gleichfalls, wie bei jener Verbrennung, chemische Spannkräfte verloren gehen. Durch die gemachte Verallgemeinerung, wonach einem jeden Organismus zum Vollzug seiner Lebenserscheinungen chemische Spannkräfte zur Verfügung stehen müssen, und es ein wesentliches Merkmal jener bestimmten Lebenserscheinungen ist, dafs solche chemischen Spannkräfte dabei in die Form von Wärme oder mechanische Bewegung übergehen, wird also eine einzelne, für sich räthselhafte Naturerscheinung zwanglos einer bekannten Klasse von Erscheinungen eingereiht, für welche die chemischen Spannkräfte in der. Affinität von Sauerstoff zur organischen Substanz bestehen.

H. Rheineck (3) ist durch die Abhandlung von Mayer veranlafst worden, Seine schon vor 3 Jahren an A. Strecker brieflich mitgetheilte Ansicht zu veröffent-

(1) Pogg. Ann. **143**, 293 bis 305; Dingl. pol. J. **201**, 69; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 538. — (2) Jahresber. f. 1869, 1092. — (3) Dingl. pol. J. **202**, 282.

lichen, dafs die gährende Substanz der Vermittler des dem Pilze nur indirect zukommenden Sonnenlichts sei.

Buttersäure-gährung.

O. Loew (1) hat Beobachtungen über die Rolle des Kalks bei der Buttersäuregährung angestellt. Béchamp hat angegeben, dafs 1 bis 2 Tropfen Kreosot oder Phenol die Buttersäuregährung in 100 cbcm Zuckerlösung unterdrücken, der Alkoholgährung aber nicht vorbeugen, und daraus geschlossen, dafs sich das niedriger stehende Buttersäureferment leichter tödten lasse als die höher entwickelte Bierhefezelle. Nach Loew's Versuchen kann auch die Bierhefe durch einen genügenden Zusatz von Phenol vernichtet werden und ihre gröfsere Lebensfähigkeit führt sich einfach zurück auf die verhältnifsmäfsig grofse Menge derselben im Vergleich mit dem Buttersäureferment, welches aus der Luft in eine Zuckerlösung kommt. — Béchamp will ferner in Kreide Buttersäureferment aufgefunden haben, das durch Phenol nicht getödtet werde. Nach Loew's Versuchen ist dieses Ferment erst beim Pulvern der Kreide aus der Luft in dieselbe gelangt und die Unwirksamkeit des Phenols beruht auf der Absorption des letzteren durch die Kreide, so dafs nur durch einen starken Phenolzusatz die Gährung verhindert wird. Die geringere Absorptionsfähigkeit des Marmors für Phenol, und nicht etwa die Abwesenheit von Mikrocymen, ist auch der Grund, warum Marmor in phenolhaltiger Flüssigkeit weniger leicht Gährung erregt, während bei Weglassung von Phenol Marmor wie Kalk, nachdem sie kurze Zeit der Luft ausgesetzt waren, gleich gut die Gährung unterhalten. Wie durch Kreide so konnte auch durch Thierkohle die schädliche Wirkung geringer Mengen von Phenol auf die Buttersäuregährung aufgehoben werden.

(1) Chem. News 23, 100; Am. Chemist 1871, 244; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 841.

A. Béchamp (1) hat die Asche der Hefe analysirt. Hefenasche.
Behufs des leichteren Weifsbrennens wurde die trockene Substanz mit einer titrirten Lösung von salpeters. Wismuthoxyd befeuchtet, in gelinder Wärme getrocknet und allmälig schärfer erhitzt. Bei zu befürchtender Bildung von reducirtem Wismuth wurde mit Salpetersäure befeuchtet und zur Zerstörung des Wismuthnitrats abermals erwärmt. Von der gewogenen Asche wurde das Gewicht des Wismuthoxyds abgezogen, die Asche in Salzsäure gelöst, da eine Chlorbestimmung nicht beabsichtigt war, das Wismuth durch Schwefelwasserstoff gefällt und die Flüssigkeit analysirt. Nachstehende Zahlenergebnisse der Aschenanalysen beziehen sich auf 140 g Hefenteig, welchen 30·8 g bei 100° getrockneter Hefe entsprachen:

| | Wässerige Hefenauskochung | Unlöslicher Heferückstand | Summe beider Theile | Auf 100 Thle Asche berechnet |
|---|---|---|---|---|
| Schwefelsäure $SO_3$ | 0·113 g | 0·042 g | 0·155 g | 5·665 |
| Phosphorsäure $PO_5$ | 1·090 | 0·430 | 1·520 | 55·628 |
| Kali KO | 0·785 | | 0·785 | 28·691 |
| Natron NaO | 0·022 | | 0·022 | 0·804 |
| Kalk | 0·012 | 0·032 | 0·044 | 1·608 |
| Magnesia | 0·1882 | | 0·1882 | 6·878 |
| Eisenoxyd | 0·023 | | 0·023 | 0·840 |
| Thonerde | Spuren | | | nicht best. |
| Kieselsäure | Spuren | | | nicht best. |
| | 2·2332 | 0·504 | 2·7372 | 100·114. |

Bei einer Controlbestimmung mit 70 g derselben Hefe, welche 15·4 g Trockensubstanz entsprachen, wurde gefunden: Gesammtaschenmenge 1·366 g, Schwefelsäure 0·0780 g = 5·71 Proc., Phosphorsäure 0·7698 g = 56·34 Proc., Magnesia 0·0950 g = 6·94 Proc.

(1) Compt. rend. **72**, 337; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 585, 542.

Hefenfett.

A. Vogel (1) hat in der ungetrockneten breiartigen Unterhefe des Bieres durch Ausziehen mit Aether ein Fett aufgefunden, welches identisch ist mit dem Gerstenfett (2).

---

Eiweifskörper. Proteïnstoffe.

H. Hlasiwetz und J. Habermann (3) haben das von Ihnen (4) kürzlich benutzte Verfahren, zuckerartige Kohlehydrate in für sie charakteristische Säuren überzuführen, auch auf die Proteïnstoffe ausgedehnt, indem Sie in der nachher zu beschreibenden Weise Brom bei Gegenwart von Wasser auf dieselben einwirken liefsen. Die Zersetzung war eine vollständig restlose, aber die Producte nicht jene nächsten, die Sie erwarteten, sondern entferntere, gröfstentheils schon bekannte. Die Materialien wurden in gereinigtem Zustande angewendet und besonders sorgfältig alles Fett entfernt. Das *Eiweifs* war Hühnereiweifs. Das *Caseïn* war nach der Vorschrift von Rochleder bereitet. Von *Fibrin* wurde eine jahrelang schon in Weingeist aufbewahrte Menge verwendet und aufserdem mit dem gleichen Erfolg frisch dargestelltes. Das *Pflanzeneiweifs* war gewonnen nach dem Verfahren von Rüling aus Kartoffeln, das *Leguminin* nach demjenigen von Ritthausen (5) aus Erbsen. Die Versuche wurden erst dann für verläfslich erachtet, wenn bei mehrmaliger Wiederholung das gleiche Resultat erhalten wurde. Das Gemeinsame bei allen Versuchen war, dafs die betreffenden Stoffe zunächst mit Brom und Wasser verflüssigt nnd zersetzt wurden. Zu dem Ende wurden Mengen, welche je etwa

(1) N. Rep. Pharm. **20**, 326. — (2) Vgl. Kaiser, Jahresber. f. 1864, 341. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **64**, 299 bis 324; Ann. Chem. Pharm. **159**, 304; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 497; Bull. soc. chim. [2] **16**, 348. — (4) Jahresber. f. 1870, 838. — (5) Jahresber. f. 1868, 817.

50 g Trockensubstanz entsprachen, mit 0·5 l Wasser und 50 g Brom in Champagnerflaschen im Wasserbade erhitzt. Der Verschlufs der Flaschen bestand in einem in geeigneter Weise mit Draht festgehaltenen Kautschukstopfen, durch dessen Durchbohrung ein in eine lange zugeschmolzene Spitze ausgezogenes Glasröhrchen ging. Waren die ersten eingebrachten Brommengen verschwunden, so wurde nach Abkühlung der Flaschen die Spitze des Glasröhrchens vor der Lampe aufgeweicht, dann frisches Brom zugesetzt, die Spitze wieder zugeschmolzen, weiter erhitzt, und diese Behandlung mit Brom fortgesetzt, bis schliefslich keine Einwirkung mehr erfolgte. Der Druck in den Flaschen ist nach den ersten Behandlungen mit Brom unbedeutend, später etwas gröfser; es entweicht hauptsächlich *Kohlensäure.* Bei allen Proteïnstoffen blieb nach dieser Behandlung ein niemals erheblicher unlöslicher, weiterer Einwirkung des Broms widerstehender Rückstand A, in dem oft Krystalle zu erkennen waren. A ist braun, manchmal flockig, meistens pflasterartig zäh. Flockige Rückstände sind der Menge nach sehr gering, enthalten wenig Krystalle, lösen sich theilweise in Alkohol während *humöse Substanz* zurückbleibt, die in Alkalien mit brauner Farbe löslich, durch Säure wieder fällbar, stickstofffrei aber noch etwas bromhaltig ist. Pflasterartige Rückstände lösen sich in warmem Alkohol; der unlösliche Theil besteht aus *Bromanil* und pulveriger humöser Substanz; die alkoholische Lösung hinterläfst beim Verdunsten eine harzartige, in Alkalien lösliche Masse; kocht man diese mit schwach alkalischem Wasser am Rückflufskühler, so entweicht Ammoniak und im Kühlrohre verdichten sich kleine Mengen eines in Nadeln krystallisirenden, in heifsem Weingeist löslichen Körpers von der Zusammensetzung der *Tribromamidobenzoësäure.* Der Rückstand enthält kleine Mengen einer pechartigen Substanz und eine dickliche, ranzig riechende, in Wasser wenig lösliche Säure, vermuthlich *Capronsäure.* Das Destillat des Flascheninhalts bestand aus etwas saurem

Proteïnstoffe.

Proteïnstoffe. Wasser und aus einer darin untersinkenden, freies Brom enthaltenden Flüssigkeit, die sich als *Bromoform* erwies; zuweilen verflüchtigen sich auch Spuren einer im Kühlrohr zu Nadeln erstarrenden, im Aeufseren den Brombenzoësäuren gleichenden, über 60 Proc. Brom enthaltenden Substanz. Der von dem erwähnten unlöslichen Product A abfiltrirte Destillationsrückstand wurde mit Aether geschüttelt, nach dessen Verdunsten ein bräunliches Oel von heftigem, zu Thränen reizendem Geruch hinterblieb, das oft schon nach wenigen Stunden mehr oder weniger Krystalle ansetzte und *Oxalsäure* und *Bromessigsäure*, manchmal auch ein Gemisch von *Mono-* und *Dibromessigsäure* enthielt. Die von dem in Aether Löslichen befreite Flüssigkeit wurde auf 70 bis 80° erhitzt und dann ein Schlamm von Silberoxyd bis zur vollständigen Neutralisation unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses eingetragen; der anfangs fallende Niederschlag ist Bromsilber, dem sich später etwas Silberphosphat beimengt. Nach möglichst schnellem Abfiltriren wurde durch Schwefelwasserstoff Schwefelsilber gefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt. In der nun schwach gelben Flüssigkeit entstand durch neutrales Bleiacetat in allen Fällen ein nicht sehr bedeutender bräunlichgelber Niederschlag, welcher neben kleinen Mengen färbender organischer Substanz *Oxalsäure* und etwas Phosphorsäure enthielt. In dem Filtrat entsteht durch basisches Bleiacetat ein lichterer viel copiöserer Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser, aber ein wenig löslich im Fällungsmittel, weshalb ein Ueberschufs des letzteren zu vermeiden ist; derselbe enthält *Phosphorsäure* und *Asparaginsäure*, welch letztere von einer isomeren Säure, vermuthlich *Malaminsäure*, begleitet zu sein scheint. (Asparaginsäure wurde von Ritthausen (1) aus Legumin und von Kreusler (2) aus

(1) Jahresber. f. 1869, 806. — (2) Jahresber. f. 1869, 808.

Caseïn, Eiweifs und Vitellin erhalten.) Das durch Schwefelwasserstoff entbleite und auf dem Wasserbade zur dünnen Syrupconsistenz eingedampfte Filtrat gab an der Oberfläche brüchige milchweifse Häute und in der Flüssigkeit krümelige Ausscheidungen von *Leucin*. Die abgeprefste dicke Lauge wird durch absoluten Alkohol in einen löslichen und einen unlöslichen Theil zerlegt. Bei Destillation des filtrirten Alkohols bleibt ein nicht sehr reichlicher Rückstand, der bald feine nadelförmige Krystalle von *Leucinimid* absetzt. Das in Alkohol Unlösliche erwies sich als etwas veränderte, löslich gewordene, halb umgesetzte Proteïnsubstanz, wie *Peptone*, woraus durch neue Bromirung u. s. w. alle schon beschriebenen Producte mit Ausnahme des löslichen Rückstandes A wieder erhalten werden konnten, so dafs demnach jeder der untersuchten Proteïnkörper sich gänzlich ohne Rest zersetzen liefs. — Nach den bei Behandlung der Zuckerarten (1) sich bildenden Säuren: Gluconsäure, Lactonsäure, Glycolsäure haben Hlasiwetz und Habermann vergeblich gesucht, aber gefunden, dafs z. B. die *Gluconsäure* bei weiterer Behandlung mit Brom, Wasser und Silberoxyd fast geradeauf zerlegt wird in Kohlensäure, Bromoform, Bromessigsäure und Oxalsäure. — Niemals wurde Tyrosin gefunden; allein da nach Städeler (2) das *Tyrosin* durch Chlor völlig in Chloranil und Chloraceton verwandelt wird, so ist kein Zweifel, dafs das Brom in der nämlichen Weise wirkt und das erhaltene Bromanil sowie auch die Tribromamidobenzoësäure aus derselben Quelle stammt, aus welcher sonst Tyrosin hervorgeht. Proteïnstoffe.

H. Lissagaray (3) will Krystalle von Eiweifs durch Verdunstung nach vorheriger Lösung in Salzsäure erhalten haben. Eiweifskrystalle.

(1) Jahresber. f. 1870, 840. — (2) Jahresber. f. 1860, 578. — (3) Monit. scientif. 1871, 13, 125.

Albuminabkömmlinge.

O. Loew (1) hat einige Abkömmlinge des Albumins beschrieben, die noch in nächster Beziehung zu demselben stehen. 30 g reines fein zerriebenes Albumin wurden in kleinen Portionen unter Umschütteln nach und nach in ein kalt gehaltenes Gemisch von 90 cbcm rauchender Salpetersäure und 270 cbcm concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Es löste sich allmälig zu einer wasserklaren Flüssigkeit auf, ohne Entwickelung brauner Dämpfe von Untersalpetersäure. Nach ungefähr 10 Stunden wurde der Kolbeninhalt in das 15-fache Volum Wasser gegossen, der ausgeschiedene flockige Körper abfiltrirt, anhaltend zuletzt mit heifsem Wasser gewaschen, dann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und später die ganz lufttrockene Substanz bei 100° völlig von Feuchtigkeit befreit. Der neue Körper, ein gelbes Pulver von schwach bitterem Geschmack, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren, mit rother Farbe löslich in verdünnten Alkalien und daraus unverändert wieder fällbar. Eine gröfsere Concentration der Alkalien sowie Erwärmen bewirkt Spaltung desselben. Derselbe ist nach den ausgeführten Analysen :



$$\text{Hexanitroalbuminsulfonsäure } C_{72}\left\{\begin{matrix} H_{101} \\ (NO_2)_6 \\ SO_2OH \end{matrix}\right\} N_{18}SO_{22}.$$

Dieses Nitroproduct wurde in einer nicht zu grofsen Menge Ammoniak gelöst, verdünnt und lange anhaltend mit Schwefelwasserstoff behandelt. Dann wurde auf dem Wasserbade erwärmt bis kein Geruch nach Schwefelammonium mehr wahrnehmbar war, von dem abgesetzten Schwefel abfiltrirt und durch Essigsäure ein copiöser gelblicher Niederschlag gefällt, abfiltrirt, wiederholt in Wasser suspendirt, zuletzt mit Alkohol gewaschen und lufttrocken bei 100° völlig von Feuchtigkeit befreit. Das so erhal-

(1) J. pr. Chem. [2] **3**, 180; Am. Chemist 1871, **1**, 320, 387; Chem. News **23**, 254; im kurz. Ausz. Bull. soc. chim. [2] **16**, 170.

Albuminabkömmlinge.

tene bräunlichgelbe Pulver ist nach den analytischen Bestimmungen :



$$\text{Hexamidoalbuminsulfonsäure } \Theta_{72}\left\{\begin{matrix} H_{101} \\ (NH_2)_6 \\ S\Theta_2\Theta H \end{matrix}\right\} N_{18}S\Theta_{22}.$$

Dieselbe ist von fadem Geschmack, löslich in verdünnten Alkalien, concentrirtere wirken zersetzend besonders beim Erwärmen unter starker Ammoniakentwickelung. In Ammoniak schwillt sie erst gelatinös auf, bevor sie sich löst. Salpetersäure löst sie unter Entwickelung rother Dämpfe. Verdünnte Säuren lösen den Körper nicht, wohl aber concentrirte Salzsäure. Das Millon'sche Reagens erzeugt keine den Albuminaten ähnliche Reaction. — Loew hat auch die Albuminsulfonsäure dargestellt. Zu 20 g fein zerriebenem Albumin wurden 300 g concentrirte Schwefelsäure unter immerwährendem Rühren in einer Reibschale allmälig gemischt. Nach eintägigem Stehen in einem verschlossenen Gefäfse wurde die gelatinöse Masse mit Wasser anhaltend durchgearbeitet, die erhaltene weifse flockige Substanz mit warmem Wasser und Alkohol behandelt, in verdünnter Natronlauge gelöst, aus dem Filtrat durch Essigsäure in schwachem Ueberschufs gefällt und mit Wasser und Alkohol gewaschen. Das so erkaltete weifse, geruch- und geschmacklose Pulver ist unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in alkalischen Flüssigkeiten, durch welche es zuerst gelatinös aufschwillt, in Ammoniak löst es sich nur äufserst langsam und diese Lösung wird durch Chlorbaryum gefällt. Die Analysen deuten auf :



$$\text{Albuminmonosulfonsäure } \Theta_{72}\left\{\begin{matrix} H_{107} \\ S\Theta_2\Theta H \end{matrix}\right\} N_{18}S\Theta_{22}.$$

Eiweifs in Fibrin.

Nach vorwiegend mikroskopischen Beobachtungen von J. Goodman (1) geht Eiweifs bei Berührung mit Wasser schon in kurzer Zeit in Blutfibrin über.

(1) Rep. Br. Ass. 1871, 72 (2. Abth.).

Eiweifsstoffe, Umwandlung in Harnstoff.

Gegenüber der Angabe von Loew (1), dafs es Ihm nicht gelungen sei, Eiweifskörper nach dem Verfahren von Béchamp (2) in Harnstoff umzuwandeln, erwähnt E. Ritter (3), dafs Er 1870 nach dem Verfahren von Béchamp erhalten hat von:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 30 g | Eiweifs | in | nassem | Zustande | 0·09 g Harnstoff |
| „ | Fibrin | „ | „ | „ | 0·07 „ |
| „ | Gluten | „ | „ | „ | 0·29, 0·31, 0·21 g Harnstoff. |

Unterdefs hat Ritter den Versuch mit *Gluten* wiederholt und Krystalle von Harnstoff, salpeters. und oxals. Harnstoff erhalten und aufserdem einen in warmem Alkohol löslichen und beim Erkalten in perlmutterartigen Nadeln sich absetzenden Körper. Die Darstellung mifslingt, wenn man nicht in dem Augenblick, wo bei lebhafterer Umwandlung man beim Umschütteln eine Erwärmung des Gefäfses verspürt, die Wärmezufuhr unterläfst oder selbst ein wenig kaltes Wasser zusetzt. Ein Ueberschufs des Eiweifskörpers scheint das Gelingen der Operation zu begünstigen. — A. Béchamp (4) bemerkt hierzu, dafs Er (5) die Bildung krystallisirender Verbindungen neben Harnstoff schon 1856 erwähnt habe bei seinen Arbeiten über Eiweifs der Eier und des Serums, über Blutfibrin und über Gluten und unterdefs auch bei der Ausdehnung Seiner Untersuchungen auf Syntonin (Muskelfibrin) des Ochsen und des Hundes, auf Hämatokrystallin des Hundes und auf Blutkügelchen aus jedem dieser Producte aufser Harnstoff krystallisirende Verbindungen erhalten habe, deren weitere Untersuchung Er sich vorbehält.

Paralbumin.

Hilger (6) hat das Vorkommen von Paralbumin in serösen Transsudaten beobachtet.

(1) Jahresber. f. 1870, 899. — (2) Jahresber. f. 1856, 696; vgl. auch Jahresber. f. 1870, 900. — (3) Bull. soc. chim. [2] **16**, 32; im Ausz. Compt. rend. **73**, 1219; Instit. 1871, 167. — (4) Compt. rend. **73**, 1323. — (5) Ann. chim. phys. [3] **48**, 348; Jahresber. f. 1856, 697. — (6) Ann. Chem. Pharm. **160**, 338.

Thierchemie. Glycogen.

Zur Darstellung des Glycogens kocht E. Brücke (1) die thierischen Substanzen mit Wasser aus und fügt zu dem erkalteten Filtrat, um die stickstoffhaltigen Substanzen vollständiger auszuscheiden, abwechselnd *Jodquecksilberkalium* und Chlorwasserstoffsäure, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Zu dem Filtrate fügt man nur so viel Weingeist, dafs das Glycogen sich reichlich ausscheidet, wäscht dasselbe anfangs mit 60 bis 61-volumprocentigem Alkohol, dem man bei quantitativen Versuchen Eisessig zugesetzt hat, dann mit 95-procentigem und zieht es zur völligen Reinigung noch mit Aether aus. Das reine unveränderte Glycogen färbte sich mit Jodlösung stets roth, nicht braun, auch Kochen mit Kali änderte hieran nichts. Das Absorptionsspectrum des Jodglycogens zeigt keine Streifen, sondern eine allgemeine Absorption, die im Roth am schwächsten ist. Brücke bestätigt, dafs das reine Leberglycogen die Polarisationsebene nach rechts dreht. Die Lösungen des Glycogens sind in hohem Grade geeignet, die Farben trüber Medien zu demonstriren. Sie geben sowohl das Blau des auffallenden als auch das Gelb und Roth der durchfallenden Lichts sehr schön. Aus dem Verhalten des Glycogens beim Auflösen und Wiederausfällen schliefst Brücke, dafs diese Vorgänge nur im Aufquellen und Wiederverschrumpfen kleiner Klümpchen bestehen, welche ihren Zusammenhang, ihre Eigenschaft als feste Theile niemals aufgeben, wie schon das Opalisiren selbst verdünnter Lösungen und das aus ihrem Innern zerstreute polarisirte Licht zeige. Die durch das Aufquellen hinreichend weich und schlüpfrig gewordenen Klümpchen winden sich durch die Maschen des Filtrums hindurch, wie ja auch ganze Blutkörperchen durchs Filtrum gehen können.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 63, 214; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 599.

Glycogen im Thierkörper.

S. Weifs (1) fand nach dem vorerwähnten Verfahren von Brücke in den bei Seinen Versuchen tetanisirten Froschschenkeln geringere Mengen von Glycogen, wonach thatsächlich die Muskelthätigkeit mit einem Verbrauche an Glycogen verbunden ist. In einem Hundeherzen war trotz seiner steten Thätigkeit $^2/_3$ von dem in einer etwa gleich grofsen Menge Rückenmuskelfleisch gefundenen Glycogen aufgespeichert. Nach Versuchen an Hühnern schwankt bei verschiedener Ernährung der Glycogengehalt des Muskels nicht so stark wie derjenige der Leber.

Delphinfleischflüssigkeit.

O. Jacobsen (2) hat die Flüssigkeit des Delphinfleisches (Phocaena communis) untersucht wesentlich nach derselben Methode, welche Limpricht (3) bei der Fleischflüssigkeit des Pferdes angewandt hat. Nachfolgend sind die Mengen der verschiedenen Bestandtheile zusammengestellt, die aus 10000 Th. Delphinfleisch erhalten wurden, und zur Vergleichung die bei ganz gleicher Verarbeitung eines gleichen Gewichts Pferdefleisch erhaltenen Mengen beigefügt.

| | Delphin | Pferd |
|---|---|---|
| Kreatin | 6·1 | 7·60 |
| Sarkin | 1·05 | 1·28 |
| Xanthin | Spuren | 0·11 |
| Inosit | 0·08 | 0·30 |
| Milchsäure | 7·45 | 4·47 |
| Taurin | — | 0·70. |

Von Kreatinin konnte Jacobsen keine Spur und in einem früher verarbeiteten Delphinfleisch nur sehr geringe Mengen nachweisen; aus dem Pferdefleisch erhielt Er es noch am reichlichsten, nämlich aus 10 kg fast 0·2 g Kreatininchlorzink.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **64**, 284. — (2) Ann. Chem. Pharm. **157**, 227; im kurz. Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 214; Bull. soc. chim. [2] **15**, 298; Chem. Centr. 1871, 267. — (3) Ann. Chem. Pharm. **76**, 362.

Carnin aus Fleisch-extract.

H. Weidel (1) hat aus dem Fleischextract eine neue Basis, das Carnin $C_7H_8N_4O_3$, dargestellt. Eine Lösung von ächt amerikanischem Fleischextract in 6 bis 7 Th. warmem Wasser wird mit concentrirtem Barytwasser unter Vermeidung eines Ueberschusses ausgefällt, und die durch ein leinenes Tuch gelaufene Flüssigkeit nach dem Abkühlen durch basisch-essigs. Blei völlig ausgefällt, der lichtbraune Niederschlag gut abgepreſst und wiederholt mit wenig Wasser ausgekocht, das noch siedend heiſse Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und die Flüssigkeit auf ein kleines Volum eingedampft. Scheidet sich schon jetzt ein Krystallschlamm von Carnin aus, so trennt man diesen von der Flüssigkeit. Diese wird mit salpeters. Silber gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, durch Digestion mit Ammoniak vom Chlorsilber befreit und nach dem Waschen mit Wasser in heiſsem Wasser durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das sich nach dem Eindunsten abscheidende Carnin wird durch Thierkohle entfärbt, was nicht ohne Verlust ausführbar ist, worauf es in kreideweiſsen Drusen und krümeligen Gruppen mikroskopischer unregelmäſsiger Krystalle zu etwa 1 Proc. des Extracts erhalten wird. Das Carnin löst sich sehr schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser, nicht in Alkohol und Aether, reagirt neutral und ist von bitterlichem Nachgeschmack. Neutrales essigs. Blei bewirkt keine Fällung, basisches giebt einen weiſsen flockigen Niederschlag, der sich in heiſsem Wasser völlig löst, aber nicht bei Gegenwart von neutralem essigs. Blei entsteht. Die lufttrockene Substanz hat die Formel $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$, das Krystallwasser wurde bei 100 und 110° entfernt. Die Carninformel unterscheidet sich von derjenigen des Theobromins $C_7H_8N_4O_2$ durch den Mehrgehalt eines Atoms Sauerstoff. — Löst man

(1) Ann. Chem. Pharm. **158**, 353; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 436; Bull. soc. chim. [2] **16**, 178; Zeitschr. Chem. 1871, 207.

Carnin — Fleischextract. Carnin in warmer starker Salzsäure, so scheiden sich beim Erkalten hübsche glasglänzende Nadeln von *salzs. Carnin* $C_7H_8N_4O_3$, HCl ab, die sich aus der wässerigen Lösung zunächst als Schlamm absetzen und erst später wieder in Nadeln verwandeln. Die Lösung des Carnins in starker Salzsäure wird beim Kochen unter Ausscheidung dunkelbrauner Flocken ganz zersetzt. — *Salzs. Carnin-Platinchlorid* $C_7H_8N_4O_3$. HCl. $PtCl_2$ scheidet sich allmälig aus einer mit Platinchlorid versetzten Lösung des salzs. Carnins ab als feines sandiges goldgelbes Krystallpulver. — Salpeters. Silber giebt in Carninlösungen einen flockig weifsen Niederschlag, der sich weder in Salpetersäure noch in Ammoniak merklich auflöst. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° hat man die ziemlich lichtbeständige *Carnin-Silberverbindung* $2(C_7H_7AgN_4O_3)$. $AgNO_3$. — Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird Carnin nicht zu Theobromin reducirt, auch verträgt es stundenlanges Kochen mit concentrirtem Barytwasser. — Durch Brom oder Chlor sowie durch Salpetersäure wird das *Carnin* in *Sarkin* übergeführt. Setzt man zu einer heifsen wässerigen Lösung einen kleinen Ueberschufs von Bromwasser und dampft ein, so scheiden sich beim Erkalten farblose glänzende Nadeln von *bromwasserstoffs. Sarkin* $C_5H_4N_4O$, HBr aus und die concentrirte Lösung setzt bei vorsichtigem Zusatze von Aetzlauge ein weifses Krystallmehl von Sarkin $C_5H_4N_4O$ ab. Erhitzt man Carnin mit gewöhnlicher Salpetersäure bis die anfangs ziemlich heftige Reaction vorüber ist und läfst die etwas verdünnte Lösung erkalten, so erhält man ziemlich grofse, wohl ausgebildete, an der Luft trüb werdende Krystalle von *salpeters. Sarkin* $C_5H_4N_4O$, $NHO_3$; in der Mutterlauge fand sich etwas Oxalsäure und eine kleine Menge eines undeutlich krystallinischen gelben Körpers. Vom Carnin unterscheidet sich das Sarkin durch einen Mindergehalt von $C_2H_4O_2$; aber das Carnin ist nicht das essigs. Salz des Sarkins, da es mit Säuren Salze bildet und durch Barytwasser nicht zersetzt wird. Die Umwand-

lung in Sarkin scheint zu erfolgen nach $C_7H_8N_4O_3 + Br_2 = C_5H_4N_4O, HBr + CH_3Br + CO_2$; Monobromessigsäure wurde unter den Zersetzungsproducten nicht gefunden. Sarkin konnte von Weidel in dem Fleischextract in irgend erheblicher Menge nicht aufgefunden werden; Derselbe läfst es dahingestellt, ob das bisher vorgefundene ein Zersetzungsproduct des Carnins ist. — Nachdem Weidel noch zwei Structurformeln für das Carnin aufgestellt hat, theilt Derselbe einige Ermittelungen von Brücke über die physiologischen Wirkungen des Carnins mit, wonach ein bestimmter Schlufs noch nicht gestattet ist, sondern die Anstellung von Versuchen mit reichlichem Materiale in gröfserer Ausdehnung nothwendig ist.

Bezüglich anderer Bestandtheile des Fleischextracts fügt Weidel noch folgende Bemerkungen zu: Bei dem obigen Darstellungsverfahren des Carnins enthält der Barytniederschlag hauptsächlich Phosphorsäure und Schwefelsäure. Der in heifsem Wasser ungelöste Theil des Bleiniederschlags enthält Inosit, wenig Milchsäure, etwas *Bernsteinsäure* und extractartige Substanzen, aus denen keine Inosinsäure gewonnen werden konnte. Das Filtrat vom Bleiniederschlag giebt beim Eindampfen noch eine krystallinische, fast nur milchs. Blei darstellende Verbindung. Die Flüssigkeit läfst nach dem Entbleien und Eindampfen Kreatin und wenig Kreatinin anschiefsen, in der dicklichen Mutterlauge bleiben leimartige und dextrinartige Substanzen. Sarkin konnte in irgend erheblicher Menge in dem Fleischextract nicht aufgefunden werden und Weidel läfst es dahingestellt, ob das bisher vorgefundene ein Zersetzungsproduct des Carnins ist.

**Fleischextractbestandtheile.**

Nach Untersuchungen von J. Nowak (1) über den Stickstoffgehalt des Fleisches liefert die Will-Varrentrapp'sche Methode stets weniger Stickstoff als die Ver-

**Fleisch, Stickstoffgehalt.**

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 64, 359 bis 376.

brennung mit Kupferoxyd, indem der Natronkalk nicht im Stande ist allen Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln (1). Die den richtigen Ausdruck für die Stickstoffmenge im Fleisch gebenden Kupferoxydanalysen berauben des Rechts, eine Mittelzahl für den Stickstoffgehalt der Fleischsubstanz aufzustellen. Denn es zeigen die auf feuchte Substanz bezogenen Bestimmungen des Rindfleisches 3·44 bis 3·63 Proc., des Pferdefleisches 3·63 bis 4·02 Proc., des Hundefleisches je nach den verschiedenen Muskelpartieen 3·53 bis 4·31 Proc.; Menschenfleisch enthielt nur 3·2 Proc. Stickstoff.

Stickstoffausscheidung.

J. Seegen (2) behandelt die Ausscheidung des Stickstoffs der im Körper zersetzten Albuminate. Derselbe ist nicht überzeugt von dem durch Voit (3) aus gemeinschaftlich mit Ihm an Hunden ausgeführten Versuchen gezogenen Schlufs, dafs die gesammte Stickstoffausscheidung durch die Nieren stattfinde; auch sei das von Ihm gefundene Deficit nicht auf einen Harnverlust im Stalle zu beziehen. Nach weiteren Versuchen von Seegen scheint die Wasserausfuhr durch die Nieren auf die Stickstoffausfuhr keinen sehr bemerkenswerthen Einflufs auszuüben. Bei gesteigerter Wasserzufuhr wird das ganze Plus des eingeführten Wassers nahezu ganz durch die Blase entleert. Die Wasserausfuhr durch Haut und Lungen ist von der Wassereinfuhr unabhängig. Bei hohem Feuchtigkeitsgrad der Luft kann auch Wasserdunst von aufsen durch Haut und Lunge in den Organismus eintreten. Alle seitherigen Untersuchungen über Umsatz der Eiweifsstoffe im Thierorganismus und Stickstoffausscheidung leiden an dem Irrthum, dafs das Einnahmebudget als feststehend angesehen wurde und die ganze Sorgfalt der Feststellung des Ausgabebudgets zugewendet wurde. Der unterdefs durch Nowak (4) nachgewiesene schwankende Stickstoffgehalt

(1) Vgl. das entsprechende Verhalten des Leucins S. 749. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 11 bis 43; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 89. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 833. — (4) Dieser Jahresber. S. 847.

des Fleisches erklärt zum grofsen Theile die Unterschiede in den Ausscheidungsziffern, er erklärt vorzüglich das bis dahin unerklärliche zeitweilig auftretende Plus in der Stickstoffausfuhr.

Versuche an Ziegen von Stohmann, R. Frühling und A. Rost (1) über den Umsatz der Eiweifsstoffe in dem Körper des Wiederkäuers haben folgende Hauptresultate ergeben : 1) Die gesammte Menge des in dem Körper im Stoffwechsel zerfallenen Eiweifses erscheint in seinen Oxydationsproducten in den flüssigen und festen Entleerungen. 2) Der Eiweifsumsatz ist abhängig von der Menge des im Körper vorhandenen Circulationseiweifses. 3) Gröfsere Wasseraufnahme steigert den Stickstoffumsatz (2). 4) Bei wechselnden Eiweifsmengen im Futter gleicht sich der Stickstoffumsatz sehr rasch aus. 5) Bei ungenügenden Eiweifsmengen im Futter wird der Körper eiweifsärmer. 6) Bedeutende Lebendgewichtsvermehrung fand statt, wenn neben genügenden Mengen von Eiweifs gröfsere Mengen von stickstofffreien Stoffen gegeben werden. — In Bezug auf den Umsatz der Eiweifsstoffe bestehe also zwischen Fleisch- und Pflanzenfresser keine andere Verschiedenheit, als dafs bei letzterem ein Theil des Stickstoffs den Körper in Form von Hippursäure verläfst. Eiweifsumsatz.

W. Henneberg, L. Schulze, M. Märker und L. Busse (3) haben Versuche über den Stoffwechsel des volljährigen Schafes bei Beharrungsfutter angestellt. Die gröfsere Kohlensäureausgabe bei Tage ist durch die Vertheilung des Futters auf die beiden Tageshälften bedingt, bei vorwiegender Fütterung in der Nacht wurde während dieser mehr Kohlensäure ausgeschieden. Die Wasserperspiration überwog ebenfalls in derjenigen Tageshälfte, in Stoffwechsel.

(1) Chem. Centr. 1871, 347 aus Landw. Vers.-St. **13**, 396; Zeitschr. f. Biologie **6**, 204. — (2) Vgl. den vorhergehenden Artikel. — (3) Chem. Centr. 1871, 348 aus Landw. Vers.-St. **13**, 461; Centrbl. med. Wissensch. **9**, 353, 369.

Stoffwechsel. welcher das Thier vorwiegend gefüttert wurde. Eine irgendwie wesentliche Ausscheidung von Grubengas, von Ammoniak oder von Wasserstoffgas wurde nicht beobachtet. Die Aufnahme von atmosphärischem Sauerstoff in den Organismus der Thiere und dessen Wiederausscheidung in der Form von Respirationsproducten insbesondere von Kohlensäure gingen nicht gleichen Schritt. Es kam vielmehr vor, dafs der eine Vorgang zeitweilig dem anderen voraneilte oder dahinter zurückblieb und erst im Laufe längerer Zeit Ausgleichung stattfand (1). Bei vollständiger Entziehung des Futters, unter Beibehaltung des Tränkens, an einem vereinzelten Tage sank die 24-stündige Kohlensäureproduction und Wasserdampfausscheidung nahezu auf die Hälfte und zwar war die Abnahme in der dem vorhergehenden Futtertage benachbarten Tageshälfte weniger bedeutend als in der davon entfernteren. Die Atmosphäre trug zu der Stoffeinnahme nur $^1/_6$ bei, nahm dagegen von der Stoffausgabe nahezu die Hälfte in Anspruch. Die Vertheilung der verschiedenen Mineralbestandtheile des Futters bei ihrem Wiederaustreten aus dem Körper auf Koth und Harn entsprach im Grofsen und Ganzen, nicht aber durchgehends ihren Löslichkeits- und dialytischen Verhältnissen.

Stoffumsatz beim Hungern. J. Seegen (2) hat Beobachtungen über den Stoffumsatz während des Hungerns an einem 24-jährigen zu Bette liegenden Mädchen angestellt, welchem stündlich ein Theelöffel einer Mischung von 3 Th. Milch und 2 Th. Wasser zugeführt wurde. Nach denselben mufsten die Gewebe und Flüssigkeiten wasserärmer geworden sein; waren die Wasser- und Harnstoffausscheidungen nicht an allen Tagen gleich, wonach selbst unter den einfachsten Verhältnissen der Körper nicht mit der Regelmäfsigkeit einer Maschine arbeitet; verbraucht der hungernde auf Kosten seines Kör-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 723 bis 728. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 429 bis 438; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 598.

pers lebende Organismus $^1/_5$ der Eiweifsstoffe, welche der normal ernährte Mensch umsetzt. Nach Vermehrung der Nahrungseinfuhr wurde das Plus an Stickstoff im Körper aufgespeichert, das Plus der gesteigerten Wasserzufuhr mit dem Harn wieder ausgeschieden.

Verhalten von $KJ\Theta_3$ im Thierorganismus.

Melsens (1) hat beobachtet, dafs das *Kaliumjodat* bei seinem Durchgang durch den thierischen Organismus zu Kaliumjodid reducirt wird. *Kaliumjodid* ist an sich ein unschädliches Arzneimittel, während Kaliumjodat als ein wahres Gift betrachtet werden mufs.

Blut und Muskelgewebe.

W. Marcet (2) hat Untersuchungen angestellt über die Constitution des Bluts und die Ernährung des Muskelgewebes.

Blut und Milch.

Dumas (3) hat die Constitution von Milch und Blut besprochen aus Anlafs der durch die Belagerung von Paris hervorgerufenen Nothstände.

Milchproduction.

G. Kühn (4) hat in Gemeinschaft mit A. Haase und H. Baesecke Versuche angestellt über den Einflufs der Ernährung auf die Milchproduction des Rindes. Die Vermehrung des Futtereiweifses sowohl als des Futterfettes führte eine Vermehrung des Milchertrags herbei bis zu einem von der Gröfse der Mehrzufuhr beziehungsweise der Individualität bedingten Höhepunkte. Die geringen bis jetzt als Folge von Nahrungswechsel bei Kühen nachgewiesenen Verschiebungen in dem gegenseitigen Verhältnisse der einzelnen werthbestimmenden Bestandtheile der Milch sind unerheblich für den Landwirth, der zwischen den Racen und weitergehend zwischen den Individuen seine Auswahl zu treffen hat.

(1) Instit. 1871, 145. — (2) Compt. rend. **73**, 771; Chem. News **23**, 229; Am. Chemist [2] **2**, 10; Chem. Centr. 1871, 373. — (3) N. Arch. ph. nat. **41**, 105; Ann. chim. phys. [4] **23**, 445; Phil. Mag. [4] **42**, 129; Monit. scientif. 1871, **13**, 778; Am. Chemist [2] **2**, 143. — (4) Chem. Centr. 1871, 102 bis 108.

Mangan im Blut, Milch, Ei.

Nach E. Pollacci (1) enthalten Blut, Milch und Hühnereier stets Mangan, welches daher einen wesentlichen Bestandtheil des Organismus ausmache.

Magensaft.

R. Bellini (2) beweist die Anwesenheit *freier Salzsäure* im Magensaft dadurch, daſs Cyanquecksilber, welches wohl von Haloïdsäuren zerlegt wird hingegen nicht von Sauerstoffsäuren wie z. B. Milchsäure, Vergiftung bewirkt und daſs Blausäure erhalten wird, wenn man den Mageninhalt des vergifteten Thieres der Destillation unterwirft bei Abwesenheit von Schwefelwasserstoff.

Pepsinpräparate, Verdauung.

Zur Hebung von Verdauungsbeschwerden sind in letzterer Zeit verschiedene Pepsinpräparate (3) in den Handel gekommen, wie Pepsin-Essenz, -Elixir, -Pillen, -Tabletten, -Wein, -Liqueur. Diese käuflichen Mischungen enthalten das wirksame Verdauungsferment Pepsin in mehr oder weniger concentrirtem Zustande. Zur Darstellung gebraucht man den Magen der Schweine, den Labmagen der Rinder, der Schafe, da die in der Wandung des Magens eingesenkten Labdrüsen den pepsinhaltigen Verdauungssaft absondern. Von der Wirksamkeit einer Pepsinlösung kann man sich leicht überzeugen, wenn man zu derselben in einem Reagensglas, welches in Wasser von 30° eingetaucht wird, Blutfibrin bringt, das durch ein gutes Pepsinpräparat bald aufgelöst wird. E. Scheffer (4) wendet zur Bereitung des flüssigen Pepsins Glycerin an, welches das Schimmeln verhindert ohne Beeinträchtigung des Auflösungsvermögens für coagulirte Eiweiſsstoffe, und spricht sich entschieden gegen die Anwendung von Wein oder überhaupt alkoholhaltiger Flüssigkeiten aus, worin Ihm auch E. Heintz (5) gelegentlich der Besprechung verschiedener Sorten des käuflichen Pepsins beistimmt, da

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 415 aus Nuovo Cimento [2] **4**, 41. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 414. — (3) Dingl. pol. J. **195**, 384; **197**, 544. — (4) Arch. Pharm. [2] **143**, 164. — (5) Arch. Pharm. [2] **146**, 180.

mit Wein versetzte Pepsinlösung nach Versuchen des Letzteren fast ohne Wirkung ist, weshalb Dieser auch Pepsin nehmenden Patienten vom Weingenuſs während der Mahlzeit abräth.

Schwefelhaltiger Körper des Harns.

Sertoli (1) hat beobachtet, daſs der Harn von Menschen, Pferden und Hunden mit Zink und Salzsäure Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Die hiernach sich ergebende Anwesenheit eines Körpers, in welchem der Schwefel nicht als Sulfat vorhanden ist, hat W. Loebisch (2) bestätigt gefunden dadurch, daſs von einem mit Salzsäure ausgefällten Harn gesunder Menschen eine zuvor mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirte Portion mehr Schwefelsäure ergab und daſs der vom Schwefelsäureniederschlag der nicht oxydirten Portion abfiltrirte Harn durch Behandeln mit Kaliumchlorat noch Schwefelsäure lieferte. Die Isolirung des schwefelhaltigen Körpers gelang auch Loebisch noch nicht.

Fleischmilchsäure im Harn.

Th. Simon und F. Wibel (3) haben im Harn eines Trichinenkranken *Fleischmilchsäure* gefunden.

Blut und Harn bei Leukämie.

E. Reichardt (4) theilt eine Untersuchung von Blut und Harn eines an Leukämie Erkrankten mit.

Blutgase.

E. Matthieu und V. Urbain (5) haben den Einfluſs verschiedener Umstände auf den Gasgehalt des arteriellen Bluts untersucht und die den jeweiligen Gehalt von 20 cbcm Blut an Sauerstoff und an Kohlensäure ausdrückenden Versuchswerthe mitgetheilt. Durch *Blutverluste* tritt eine Verminderung des Sauerstoffgehalts ein, die ihren Grund hat in dem Verluste an Blutkörperchen und vorzüglich aber in der Verminderung des Blutdrucks, in Folge wovon die Blutgeschwindigkeit beschleunigt

(1) Sull' esistenza di uno speciale corpo solforato nell' orina, Gazz. med. ital. lomb. 1869. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **62**, 488; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 599. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 139. — (4) Arch. Pharm. [2] **145**, 142; Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Nat. **6**. — (5) Compt. rend. **72**, 216; Chem. Centr. 1871, 518.

Blutgase. und die Respiration langsamer wird. 15 bis 20 Tage nach dem Aderlafs ist der Einflufs desselben verschwunden. — Was den Einflufs des *Gefäfssystems* anlangt, so hat das Blut in gleich starken Arterien dieselbe Zusammensetzung, vergleicht man aber Arterien verschiedener Stärke, so erhält man immer mehr Sauerstoff und Kohlensäure aus dem Blute des stärkeren Gefäfses. Mit dem Sauerstoffgehalt des Bluts in den kleinen Arterien nimmt auch die Dichtigkeit ab, indem die suspendirten Blutkörperchen, die als die Sauerstoffträger fungiren, ihre Bewegungsrichtung weniger leicht ändern können als die umgebende Flüssigkeit und deshalb in verhältnifsmäfsig geringerer Menge aus den Hauptgefäfsen in sich abzweigende kleinere Arterien einströmen. — Der Einflufs der *äufseren Temperatur* zeigt sich in der Weise, dafs das arterielle Blut im Winter mehr Sauerstoff enthält als im Sommer, welche Thatsache den Widerstand der Thiere mit constanter Bluttemperatur gegen die Wärmeverluste erklärt, indem mit dem gröfseren Sauerstoffgehalt bei niederer Lufttemperatur die beobachtete lebhaftere organische Verbrennung zusammenfällt. — Bei höherem *Atmosphärendruck* enthält das arterielle Blut mehr Sauerstoff und Kohlensäure als bei niederem.

Glycocholsäure, Darstellung. Nach E. von Gorup-Besanez (1) besitzt die nachstehend beschriebene Darstellungsweise der Glycocholsäure vor den von Strecker (2) und von Hoppe-Seyler (3) angegebenen den Vorzug der gröfseren Sicherheit, der bequemeren Ausführung und der besseren Ausbeute. Ochsengalle, so wie sie aus der Blase kommt, wird im Wasserbade bis nahe zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit 90-procentigem Weingeist ausgezogen, der Alkohol verjagt, der nöthigenfalls mit Wasser noch verdünnte Rückstand

(1) Ann. Chem. Pharm. 157, 286; Zeitschr. Chem. 1871, 215; im kurz. Ausz. Bull. soc. chim. [2] 15, 297. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 897. — (3) Handb. der physiolog. u. patholog.-chem. Analyse, 3. Aufl., 159.

mit Kalkmilch gelinde erwärmt, wobei sich der gröfste Theil des Pigments an Kalk gebunden niederschlägt, und filtrirt. Das meist nur schwach weingelb gefärbte Filtrat versetzt man nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung (jeder Ueberschufs ist zu vermeiden). Nach wenigen Stunden ist die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Glycocholsäure erstarrt, zuweilen aber auch hat sich eine ölige dickliche Masse am Boden des Gefäfses abgeschieden, die sich nach mehreren Tagen bis Wochen in Krystalle von Glycocholsäure verwandelt. Man wascht die Krystalle auf einem Filter mit kaltem Wasser, prefst sie stark aus, löst sie abermals in viel Kalkwasser und versetzt wieder mit verdünnter Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung, wo dann die Glycocholsäure in blendend weifsen feinen Nadeln völlig rein herausfällt. Hoppe-Seyler krystallisirt die Säure um durch Verdunsten der alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Gorup-Besanez konnte so, wie auch Strecker, stets nur eine harzige Masse erhalten. Glycocholsäure, Darstellung.

E. von Gorup-Besanez (1) hat Beiträge zur Kenntnifs der Cholalsäure (2) geliefert. 1) *Einwirkung von Phosphorchlorür auf Cholalsäure.* In Phosphorchlorür löst sich Cholalsäure unter mäfsiger Wärmeentbindung und reichlicher Salzsäureentwickelung allmälig auf. Beim Vermischen der dicklichen Flüssigkeit mit Wasser fällt eine weifse harzartige Masse heraus, die zur Reinigung wiederholt bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgekocht, dann mehrmals in warmer Sodalösung gelöst und durch Salzsäure wieder abgeschieden wurde. Bei beiden Operationen entwickelte sich ein an Phosphorwasserstoff er- Cholalsäure.

(1) Ann. Chem. Pharm. **157**, 282; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 215; Bull. soc. chim. [2] **15**, 297. — (2) Gorup-Besanez gebraucht die Bezeichnung „Cholsäure“, welche in den seitherigen Jahresberichten mit „Glycocholsäure“ zusammenfällt, während die von Gorup-Besanez unter Cholsäure verstandene Säure als „Cholalsäure“ bezeichnet ist.

Cholalsäure.

innernder Geruch. Die durch Behandeln mit Aether weiter gereinigte Substanz erwies sich als eine eigenthümliche phosphorhaltige Säure. Sie stellt getrocknet ein geruchloses weifses stäubendes Pulver unkrystallinischer starklichtbrechender Körnchen dar, von schwach bitterlichem Geschmack. Sie ist unlöslich in kaltem und kochendem Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform, nur wenig löslich in Aether. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt sie, bräunt sich und verbrennt unter Ausstofsung dicker weifser Dämpfe mit grünlicher Flamme und Hinterlassung einer von Phosphorsäure stark sauer reagirenden Kohle. Mit Zucker und Schwefelsäure giebt sie die Pettenkofer'sche Gallenreaction. Die Analysen entsprechen annähernd der Formel $C_{72}H_{114}P_2O_{15}$, wonach die Einwirkung nach folgender Formelgleichung verlaufen könnte :



$$3\,(C_{24}H_{40}O_5) + 2\,PCl_3 = C_{72}H_{114}P_2O_{15} + 6\,HCl.$$

Leider aber bieten die Eigenschaften der Säure keinerlei Garantie für ihre Reinheit, auch gelang nicht die Darstellung krystallisirbarer oder gut charakterisirter Salze. — Auch beim Behandeln von *Cholesterin* mit Phosphorchlorür entstehen phosphorhaltige neutrale, schwer zu reinigende Körper, die in Wasser stärkmehlartig aufquellen. — 2) *Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf Cholalsäure.* Hierbei soll nach G. C. Lehmann (1) Palmitinsäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure entstehen. Gorup-Besanez konnte nur *Propionsäure* und *Essigsäure* nachweisen. H. Rofshirt, der diese Versuche auf Veranlassung von Gorup-Besanez wiederholte, kam zu gleichem Ergebnisse und fand übereinstimmend mit Letzterem, dafs ein grofser Theil der Cholalsäure bei den Versuchen in ein amorphes braunes, beim Erkalten sprödes Harz von den Charakteren des *Dyslysins* verwandelt wird, welches

(1) Handb. der physiolog. Chemie 1859, 69.

sich gegen chemische Agentien aufserordentlich indifferent verhält.

Schäfer (1) hat das Vorkommen leimgebender Substanz in den Tunicaten beobachtet. Chondrigen.

Nach M. Maisch (2) ist Leim in einer reichlichen Menge von Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur löslich. Bei fortgesetzter Digestion löst sich Leim vollständig in Glycerin und die Lösung gelatinirt beim Abkühlen, welches Verhalten in der Medicin angewendet werden könnte, um Vehikel für alle Arzneien von unangenehmem Geschmack zu erhalten. Leim, Löslichkeit in Glycerin.

P. Champion (3) hat durch Einwirkung von Alkalien auf Seide und auf Wolle zwei neue organische Säuren erhalten. Mit Alkohol, Aether und siedender Essigsäure gereinigte Seide wurde mit concentrirtem Barytwasser gekocht, aus dem Filtrat der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und die abfiltrirte Lösung durch salpeters. Blei gefällt. Der reichliche Niederschlag wurde gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Lösung hinterliefs beim Verdunsten die *Sericinsäure* $C_{30}H_{30}N_4O_{14}$ als eine durchscheinende, schwach gelbe, nicht krystallisirbare Masse; sie ist zerfliefslich, löslich in Alkohol und in Essigsäure. Das *Baryumsalz* $C_{30}H_{29}N_4O_{14}Ba$ zeigt die nämlichen Eigenschaften und lieferte mit *Bleisalzen* einen in ihrem Ueberschufs in der Wärme leicht löslichen Niederschlag $C_{30}H_{26}N_4O_{14}Pb_4$. Man erhält die Sericinsäure auch durch Behandlung der Seide mit Kali- oder Natronlauge und Fällen der mit Essigsäure genau neutralisirten Lösung durch salpeters. Blei. — Bei gleicher Behandlung von Wolle erhält man eine ähnliche Säure, die *Lanugininsäure* $C_{38}H_{30}N_5O_{20}$; *Baryumsalz* $C_{38}H_{29}N_5O_{20}Ba$; *Bleisalz* $C_{38}H_{29}N_5O_{20}Pb$. Sericinsäure und Lanugininsäure.

(1) Ann. Chem. Pharm. **160**, 330. — (2) Arch. Pharm. [2] **146**, 137. — (3) Compt. rend. **72**, 330; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 350; Bull. soc. chim. [2] **15**, 285.

Wolle und Seide gegen Alkalien.

Chevreul (1) bemerkt zu der vorbesprochenen Abhandlung, dafs Er in Gemeinschaft mit Gay-Lussac schon vor mehr als 40 Jahren auf die Umwandlung der Wolle und der Seide in Säuren unter dem Einflufs der Alkalien hingewiesen habe. Zugleich nimmt Derselbe Veranlassung, den Einflufs der Alkalien auf die Fähigkeit der Wolle, eine gleichmäfsige Färbung anzunehmen, zu besprechen unter Hinweis auf Seine früheren diesbezüglichen Arbeiten.

Melolonthin.

Ph. Schreiner (2) hat einen neuen stickstoff- und schwefelhaltigen krystallisirbaren Körper, das Melolonthin, neben Leucin, Sarkin, zweifelhaften Spuren von Xanthin und reichlichen Mengen von harns. Salzen und oxals. Kalk in den Maikäfern (Melolontha vulgaris) aufgefunden. Der wässerige Auszug der zerquetschten Thiere wurde durch Aufkochen von Albuminaten befreit, das eingeengte Filtrat mit Bleiessig gefällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit, durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei befreit, setzte beim Einengen harns. Salze ab. Die zur Syrupconsistenz concentrirte Mutterlauge schied nach längerem Stehen Krystalle ab, welche unter dem Mikroskop neben den kugeligen Formen des Leucins wohlausgebildete Nadeln erkennen liefsen. Aus der Mutterlauge dieser Krystallisation schied sich nach einigen Tagen noch eine zweite ähnliche ab. Beide vereinigten Krystallisationen wurden zuerst mit viel Alkohol von 80 Proc., dann von 70 Proc. längere Zeit gekocht, wobei sich das Leucin löste und ein weifser flockiger, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Körper zurückblieb. Solche mikroskopische Nadeln schieden sich auch aus dem 70-procentigen Alkohol während des Filtrirens aus. Die Krystalle dieses Körpers, durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak

(1) Compt. rend. **72**, 332. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 763; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] **16**, 353.

rein dargestellt, sind vollkommen farblos, prachtvoll seideglänzend, geruch- und geschmacklos, hart, knirschen zwischen den Zähnen, verlieren bei 100° nichts an Gewicht, lösen sich in kaltem Wasser schwer, leichter in warmem, sehr wenig in Weingeist, gar nicht in absolutem Alkohol und Aether, dagegen leicht in Kali, Natron, kohlens. Natron, kohlens. Ammoniak, Weinsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und in Wasser, dem man nur einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, aus welch letzterer Lösung der Körper beim allmäligen Verdunsten des Ammoniaks in gröfseren tafelförmigen rhombischen Formen auskrystallisirt; die wässerige Lösung wirkt nicht auf Pflanzenfarben. Das Melolonthin hat die Formel $C_5H_{12}N_2SO_3$. Aus 30 Pfund Maikäfer wurden nur 1·56 g gewonnen. Melolonthin.

A. J. van Rossum (1) hat die Flüssigkeit der Cimbex-Larven von Erlenblättern und von Birkenblättern untersucht. Nach ihren Reactionen ist dieselbe eine ziemlich concentrirte Lösung einer Proteïnsubstanz, welche die gröfste Aehnlichkeit mit Albumin zeigt; auch liefert sie nach Entfernung des Proteïnstoffs eine Spur weifser Asche. Cimbex-Larven.

G. Lebon (2) hat Xanthin in einem Harnsteine nachgewiesen. Dieser bestand aus einer oberflächlichen 1 mm dicken Schicht von phosphors. Kalk gemischt mit phosphors. Ammoniak-Magnesia, einer eben so dünnen Schicht von oxals. Kalk und endlich einer dritten, die Hauptmasse des Steins bildenden Lage von Xanthin mit wenig harns. Kalk, welche amorph und zimmtbraun ist und durch Reiben mit einem harten Körper Wachsglanz annimmt. Die Auflösung in kochender Salzsäure lieferte bei Xanthin in Harnsteinen.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 428. — (2) Compt. rend. **72**, 47; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 519.

langsamer Verdunstung prächtige Krystalle von Chlorwasserstoff-Xanthin in hexagonalen Platten. Da die Harnsäure unlöslich ist, so enthielt das Filtrat nur Xanthin, das durch die successive Einwirkung von Salpetersäure und Ammoniak eine gelbe Färbung lieferte, welche Reaction aber bei Gegenwart von Harnsäure durch die Rothfärbung in Folge von Murexidbildung verdeckt wird.

Pferdedarmsteine. J. F. Stark (1) fand in einem über zwei Pfund schweren Darmstein eines Pferdes 83·2 Proc. phosphors. Ammoniak-Magnesia, (13·59 Magnesia, 8·83 Ammoniak, 24·1 Phosphorsäure, 36·7 Wasser), ferner 0·24 Kalk, 4·17 Thonerde, 1·03 Eisenoxyd, 0·36 Natron, 0·19 Phosphorsäure, 0·02 Kohlensäure, 0·47 Schwefelsäure, 5·2 Kieselsäure, 0·5 Chlornatrium, 4·69 organische Substanz. Ein anderer enthielt 98·23 Proc. phosphors. Ammoniak-Magnesia, 1·7 organische Substanz, 0·04 Kieselsäure.

Fledermausexcremente. O. Popp (2) hat die Excremente auch der gewöhnlichen europäischen Fledermaus (Rhinolophus Hipposideras) untersucht. Dieselben bestehen aus trockenen kleinen, länglichen, dunkelbraunen, offenbar den Koth dieser Thiere darstellenden Körnern, gemengt mit den Zersetzungsproducten des Harns namentlich mit Ammoniaksalzen. Sie enthalten keine Spur Harnstoff, während die Excremente ägyptischer Fledermäuse nach Popp (3) zu $^{4}/_{5}$ aus krystallinischem Harnstoff bestehen, auch keine Harnsäure und keine Oxalsäure. Kalte Natronlauge zieht unter starker Ammoniakentwickelung eine braune huminartige Substanz aus. Bei 100° getrocknet gaben sie 8·25 Proc. Stickstoff und hinterliefsen beim Verbrennen 6·25 Proc. Asche, enthaltend Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Chlor, Schwefelsäure, Kieselsäure und 36 Proc. Phosphorsäure.

(1) Chem. Centr. 1871, 860 aus Chem. News **23**, 199. — (2) Ann. Chem. Pharm. **159**, 115; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 319; Bull. soc. chim. [2] **16**, 178. — (3) Jahresber. f. 1870, 918.

Gorup-Besanez (E. v.) (1) fand in den beiden Lungen einer Arbeiterin mit Englischroth 21 bis 22 g *Eisenoxyd* und in den beiden Lungen eines dem Staub der zur Bereitung des Ultramarins dienenden Mischung ausgesetzten Arbeiters 29·9 g *Thon* und *Sand*. Enormer Thongehalt einer Lunge.

(1) Ann. Chem. Pharm. **157**, 287; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 215.



# Analytische Chemie.

---

Allgemeines.

Einseitig reactionäre Anschauung der Chemie.

R. Fresenius (1) richtet im Namen der analytischen Chemie an die moderne Chemie die Bitte, es möchten die Entdecker der vielen neuen Verbindungen, welche man in den modernen Lehrbüchern der Chemie finde, sich herbeilassen, die Eigenschaften, die unterscheidenden Merkmale und die Reactionen sorgfältig zu studiren und gewissenhaft mitzutheilen. Es werde sich dann auch vielleicht die geradezu befremdende Frage lösen, weshalb Verbindungen wie die im wasserfreien sauren schwefels. Kali (dem Kaliumpyrosulfat) enthaltene Pyroschwefelsäure als unterschieden von der im wasserhaltigen sauren schwefels. Kali (dem sauren Kaliumsulfat) enthaltenen Schwefelsäure, oder die im neutralen chroms. Kali (dem Kaliumchromat) enthaltene Chromsäure als unterschieden von der im sauren chroms. Kali (dem Kaliumdichromat) enthaltenen Dichromsäure nur von Vertretern der modernen Chemie entdeckt werden konnten.

Schwefelnatrium als Löthrohrreagens.

F. Jean (2) empfiehlt das Schwefelnatrium als vorzügliches Löthrohrreagens. Man macht auf gewöhnliche Art

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 202. — (2) Monit. scientif. [3] 1, 421.

eine Phosphorsalzperle und glüht darin in der Reductionsflamme die zu untersuchende Substanz, bis die Perle klar geworden ist. Hierauf bringt man dazu etwas getrocknetes und gepulvertes Mehrfach-Schwefelnatrium und schmilzt wieder in der Reductionsflamme. Bildet die zu prüfende Substanz eine Sulfosäure, so entsteht dabei ein lösliches Sulfosalz und man erhält eine klare Perle, im andern Fall, bei Blei z. B., erhält man eine undurchsichtige Perle. Schwefelnatrium als Löthrohrreagens.

Beim Glühen von Eisen, Blei, Wismuth, Nickel, Kobalt, Palladium, Thallium, Silber, Kupfer, Uran u. s. w. mit Borax und Schwefelnatrium erhält man schwarze oder braune undurchsichtige Perlen, beim Glühen von Zink eine weiſse undurchsichtige Perle, bei Cadmium ist dieselbe in der Hitze roth und undurchsichtig, in der Kälte schön gelb, bei Mangan schmutzig kastanienbraun, Platin und Gold liefern durchsichtige braungelbe Perlen, Zinn eine undurchsichtige hellbraungelbe, Chrom eine grüne, Arsenik und Antimon farblose durchsichtige, Vanadin und Iridium blutrothe durchsichtige Perlen. Zur Erzielung guter Resultate muſs ein kleiner Ueberschuſs von Schwefelnatrium angewendet und die Perle nur in der Reductionsflamme geglüht werden.

Nach A. Béchamp (1) liegt der Grund der schweren Veraschbarkeit vieler Stoffe, so z. B. der Bierhefe, in der leichten Schmelzbarkeit der Asche, verursacht durch eine groſse Menge freier Phosphorsäure. Er wendet zur Einäscherung eine titrirte Lösung von Wismuthnitrat an. Die zu veraschende Substanz wird in gehörig vertheiltem Zustande mit einem bekannten Volum dieser Lösung imprägnirt. Nachdem die Mischung getrocknet ist, wird zur Einäscherung geschritten, was leicht in einer Porcellanschale von gutem Porcellan mit Hülfe einer einfachen Gas- oder Spirituslampe geschehen kann. Die Einäscherung soll Einäscherung mit Wismuthnitrat.

(1) Compt. rend. **73**, 337; Bull. soc. chim. [2] **16**, 262.

Einäscherung mit Wismuthnitrat.

selten mehr als eine Stunde beanspruchen, um einige Gramme Asche zu liefern. Die Asche behandelt man nun mit Salpetersäure oder, wenn nichts im Wege ist, mit verdünnter Salzsäure, worin sich bei guter Veraschung alles lösen soll. Die kalte Lösung wird zur Entfernung des Wismuths mit Schwefelwasserstoff behandelt, die vom Wismuth befreite Flüssigkeit kann dann analysirt werden. Sollen die Phosphate bestimmt werden, so kann die Asche mit sehr verdünnter Salpetersäure erschöpft werden, welche bekanntlich Wismuthphosphat nicht löst. In gewissen Fällen kann die Einäscherung bei dunkler Rothgluth in einem Sauerstoffstrom vorgenommen werden, so daſs man nöthigenfalls die bei der Einäscherung auftretenden Gase aufsammeln kann, so wie auch die Stoffe, die sich bei der Veräscherung verflüchtigen können. Als Beispiel werden die Analysen der Aschen mehrerer Bierhefeproben angeführt (1).

Der elektrische Strom zur Trennung und Bestimmung einiger Metalle.

Lecoq de Boisbaudran (2) theilt Beobachtungen über die Anwendbarkeit des elektrischen Stromes zur Trennung und Bestimmung einiger Metalle mit. Bei Anwendung eines entsprechend starken Stromes und einer sauren Lösung gelingt es auf den ersten Schlag, die sehr leicht reducirbaren Metalle von den weniger leicht reducirbaren zu trennen und so zwei ziemlich scharf getrennte Gruppen zu erhalten. Zu der einen Gruppe gehören Eisen, Kobalt, Nickel, Zink und die gar nicht reducirbaren Metalle, zu der zweiten die leicht reducirbaren, diejenigen nämlich, die schon durch Zink reducirbar sind. Bei der elektrolytischen Trennung von zwei Metallen, deren Reducirbarkeit ziemlich die gleiche ist, z. B. Kupfer und Cadmium, fand Derselbe daſs es oft zweckmäſsig ist, einen Strom anzuwenden, der mäſsig stärker als nöthig sei, um zu verhindern, daſs mehr wie Spuren vom schwerer reducir-

(1) Vgl. S. 885. — (2) Compt. rend. 78, 1322.

barem Metall mit reducirt werden. Man erhält so eine erste Abscheidung, die alles leicht reducirbare Metall, nebst Spuren des weniger leicht reducirbaren enthält. Entfernt man nun die Salzlösung und ersetzt man dieselbe durch salzfreie verdünnte Säure und kehrt man den Strom während einiger Augenblicke um, so gehen die Metalle wieder in Lösung, worauf man den ursprünglichen Strom wieder herstellt. Das schwerer reducirbare Metall bleibt nun ganz in Lösung. Nöthigenfalls kann diese Manipulation wiederholt werden. Man kann übrigens nicht nur die Stromstärke variiren, sondern ebenfalls die Lösung. Für die angewandten durch Zink reducirbaren Metalle wurde eine schwefelsaure Lösung benutzt; für Kobalt, Nickel, Zink wurde Uebersättigung der Lösung durch Ammoniak vorgezogen, indem dann diese Metalle in leicht zu waschender Form erhalten werden. Eisen konnte bis jetzt auf diese Weise nicht bestimmt werden, weil dasselbe immer oxydhaltig ausfiel.

Der elektrische Strom zur Trennung und Bestimmung einiger Metalle.

Thonfilter.

C. E. Munroe (1) wendet in Fällen, in denen Niederschläge bei der Gewichtsbestimmung nicht geglüht werden dürfen, statt der bei 100° getrockneten Papierfilter, Hohlkegel von sehr leichtem porösem gebranntem Thon an. Dieselben müssen vor der Anwendung mit Salzsäure und Wasser gut ausgewaschen, hierauf bei irgend welcher Temperatur getrocknet werden. Zum Filtriren mit denselben wird über den Rand eines gewöhnlichen Glastrichters ein Stückchen Gummischlauch gezogen, so dafs ein Theil desselben noch über den Trichterrand hinausragt. Dieser Theil spannt sich in der Art, dafs er in der oberen Trichteröffnung einen Ring bildet, in welchen der Hohlkegel gesteckt wird, worauf man den Trichter mit der Bunsen'schen Pumpe in Verbindung setzt. War der Kegel befeuchtet,

(1) Chem. News 24, 77; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 279 (Corresp.); Ann. Chem. Pharm. 159, 274.

so schliefst der Gummiring luftdicht, sobald der Druck wirkt und die Flüssigkeit läuft mit grofser Schnelligkeit durch. Die Beleganalysen, zu denen die Bestimmung des Antimons und Arsens als Sulfide in Brechweinstein und arseniger Säure benutzt wurden, stimmen sehr gut. Die Thonfilter lassen sich wiederholt gebrauchen und können Papierfilter in jedem Fall ersetzen. Ebenfalls sind sie verwendbar zum Trocknen von Krystallen, Filtriren ätzender Flüssigkeiten, ja in vielen Fällen selbst als Tiegel.

Auswaschen gallertiger Niederschläge.

T. M. Chatard (1) hat gefunden, dafs fast alle gallertigen Niederschläge aufserordentlich leicht und vollkommen ausgewaschen werden können, wenn man nach der Fällung die klar überstehende Flüssigkeit aufs Filtrum giefst und dann den Niederschlag auf dem Wasserbade bis zur vollkommenen Trockne eindampft und erhitzt, bis er zum staubigen Pulver geworden. Das Filtriren und Auswaschen ist dann sehr leicht und die gewonnenen Resultate stimmen bei Eisenoxyd, Thonerde, Chromoxyd fast vollständig mit der Theorie überein.

Anwendung des Broms zur Analyse.

H. Kämmerer (2) fand, dafs Mangan unter denselben Bedingungen, unter denen es durch Chlor in der Wärme niedergeschlagen wird, durch Brom schon in der Kälte vollständig gefällt und sehr leicht theilweise zu Uebermangansäure oxydirt wird. Es ist daher zur vollständigen Ausfällung des Mangans auf diese Weise stets nothwendig, nach Zusatz eines Ueberschusses von Brom unter Zusatz von Alkohol zu erwärmen. Bei einiger Uebung gelingt es sehr leicht, durch directes Eintragen von Brom mittelst einer Pipette die Fällung auszuführen, ohne das Volum der Flüssigkeit zu vergröfsern. Die Nachweisung des Nickels neben Kobalt in cyankalischer Lösung gelingt bei Anwendung von altem und nicht sehr concentrirtem

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 279 (Corresp.); Sill. Am. J. [3] 1, 417; Chem. News 24, 270. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 218; Zeitschr. Chem. 1871, 444; Zeitschr. anal. Chem. 1871, 464.

Chlorwasser häufig nicht gut; das Bromwasser dagegen versagt seinen Dienst niemals.

Anwendung des Broms zur Analyse.

P. Waage (1) glaubt in dem Brom ein Oxydationsmittel gefunden zu haben, welches frei ist von den meisten bei der Salpetersäure, dem chlors. Kali und dem Chlor bestehenden Mängeln und Ungelegenheiten und deswegen eine sehr allgemeine Anwendung in der qualitativen sowie in der quantitativen Analyse zu erhalten verdiene. Derselbe wendet das Brom vornehmlich in drei Formen an, entweder als freies Brom, als Bromwasser oder als Brom in concentrirter Salzsäure. Am vortheilhaftesten hat er das Brom dem Schwefel, dem Schwefelwasserstoff und den Schwefelmetallen gegenüber angewendet. Da Brom aus Ammoniak Stickstoff frei macht, so kann es als Oxydationsmittel in einer ammoniakalischen Flüssigkeit nicht gebraucht werden. Das käufliche Brom mufs vor der Anwendung in einem Apparat ohne irgend eine Kautschukverbindung einer Destillation unterworfen werden.

Anwendung des unterbromigs Natrons zur Analyse.

G. Hüfner (2) beschreibt ein von Ihm modificirtes Knop'sches (3) Azotometer zur Bestimmung des Harnstoffs mit Hilfe von unterbromigsaurem Natron. In Bezug auf Beschreibung des Apparates und Ausführung der Bestimmung mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Derselbe hat ferner die Einwirkung des unterbromigsauren Natrons auf andere *amidhaltige Körper* untersucht. Nur das Oxamid verhielt sich ganz wie der Harnstoff, indem es bald sämmtlichen Stickstoff als solchen abgab. Keinen Stickstoff entwickelten Glycocoll, Leucin, Hippursäure, Amidobenzoësäure, Tyrosin, Taurin, Benzamid, Salicylamid, Acetamid, Aethylamin, Anilin, Coniin, Nicotin, Asparagin. Die Harnsäure entwickelt nur sehr langsam ungefähr die

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 206; Am. Chemist 1871, **2**, 131; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 486. — (2) J. pr. Chem. [2] **3**, 1; Bull. soc. chim. [2] **16**, 94; Chem. Centr. 1871, 228. — (3) Jahresber. f. 1870, 949.

Hälfte ihres Stickstoffs, das Kreatin $^2/_3$, das Guanin $^1/_5$ bis $^2/_5$, das Caffeïn wenig mehr als $^1/_4$. Hüfner bringt die Widerstandsfähigkeit dieser Körper mit dem Umstande in Verbindung, dafs man in ihnen Cyan annimmt, wie denn auch Cyanamid nicht im Entferntesten die erwartete Menge Stickstoff entwickelte. Die Ursache aber, dafs einige Amide Stickstoff ausgeben, findet Hüfner in ihrem Bau nach dem Typus Harnstoff, den er annimmt für Harnsäure, Sarkin, Xanthin, Guanin, Theobromin, Caffeïn, Kreatin. Frisches Blutserum entwickelt mit der Lauge sehr reichlich Stickstoff, obwohl es keine Spuren von Ammoniaksalzen enthält.

**Fehlerquellen bei der Maafsanalyse.** R. R. Tatlock (1) bespricht einige allgemeine Fehler bei der volumetrischen Analyse. Der eine liegt in der Contraction der Salzlösungen beim Verdünnen, wodurch eine Volumsverminderung sich kund giebt beim Mischen einer Salzlösung mit dem auf sie bis zu einer bestimmten Marke geschichteten Wasser; dieselbe ist bei schwefels. Ammoniak besonders auffällig. Da bei concentrirten Lösungen die Contraction bedeutender ist als bei verdünnten, so läfst sich dieser Fehler sehr vermindern, wenn man nur mit verdünnten Lösungen arbeitet. Eine zweite Fehlerquelle entspringt daraus, dafs für den Ausflufs von Wasser geaichte Gefäfse um so weniger salzige Flüssigkeit ausfliefsen lassen, je concentrirter die Lösung ist, in Folge der gröfseren Adhäsion. Die Fehlergröfse zeigt folgende Zusammenstellung von Messungen mit einer Pipette, welche 1000 grs. Wasser bei 60° F. hergab :

| | Dichte | Gew.-Proc. an fester Substanz | Gewicht der ausgeflossenen Lösung |
|---|---|---|---|
| Schwefels. Ammoniak | 1·2500 | 43·5 | 1247·4 grs. |
| Chlorkalium | 1·1812 | 24·5 | 1179·3 |
| Chlornatrium | 1·2072 | 26·4 | 1204·4 |
| Schwefels. Zink | 1·4264 | 53·0 | 1419·6 |
| Chlorammonium | 1·0724 | 26·0 | 1071·9. |

(1) Chem. News **23**, 18; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 279.

Schwache Lösungen sind demnach in allen Fällen vorzuziehen. Ein dritter Fehler rührt daher, dafs sich Salzlösungen für gleiche Temperaturzunahme um so stärker ausdehnen als Wasser, je concentrirter sie sind. Man arbeite daher möglichst nahe bei der Normaltemperatur oder mit schwachen Lösungen. — Aufserdem besprach Tatlock auch die Fehler käuflicher graduirter Gefäfse und beschrieb einen von J. Chalmers erfundenen Apparat zur genauen Graduirung von Röhren von ungleichem Kaliber.

Gasanalyse bei pflanzenphysiologischen Untersuchungen.

H. Karsten (1) wiederholt die von Ihm schon früher mitgetheilte, bis jetzt sowohl von Physiologen als Chemikern nicht genügend berücksichtigte, aus Seinen Untersuchungen sich ergebende Thatsache, dafs auch stickstofffreie, vollkommen reine organische Verbindungen bei Gegenwart von Luft stets oxydirt werden, während sie Kohlensäure, wahrscheinlich neben Wasser, abgeben. Diefs Factum habe für die Methode gewisser organischer Analysen Interesse. Karsten weist auf den schädlichen Einflufs der als Absperrungs- oder Verbindungsmittel häufig angewendeten Fette, Oele, Kautschukschläuche u. s. w. bei Luftanalysen hin, namentlich da, wo es sich um Bestimmung geringer Mengen von Kohlensäure oder um länger andauernde chemische Versuche, wie diefs z. B. bei Vegetationsprocessen der Fall ist, handelt. Er fand, dafs ein 8 m langes vulcanisirtes Kautschukrohr von 0·005 m Lumendurchmesser 0·0060 g Kohlensäure abgab, wenn bei circa 0° 10 Tage 20 l feuchte Luft hindurchgeleitet wurden. Er beschreibt ferner einen Apparat zu pflanzenphysiologischen Versuchen, bei dem alle Verbindungen und Absperrungen durch organische Substanzen vermieden sind.

Bestimmung gasförmiger Explosionsproducte.

L. L'Hote (2) verpuffte kleine Mengen von Nitroglycerin mit Knallgas durch den elektrischen Funken in

(1) N. Jahrb. Pharm. **35**, 272; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **20**, 428. — (2) Compt. rend. **73**, 1018; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 477.

Mitscherlich'schen Eudiometern und fand so, dafs 1 g *Nitroglycerin* 284 cc Gas bei 0° und 760 mm Druck giebt, bestehend aus 45·72 Proc. Kohlensäure, 20·36 Proc. Stickoxyd, 33·92 Proc. Stickstoff. Auch andere explosive Körper können in gleicher Weise untersucht werden. Von *pikrins. Kali* z. B. kann man ohne Gefahr 20 bis 25 mg verpuffen; das daraus gebildete Gas ist entzündlich und enthält nachweisbare Mengen von Cyan.

Wolkenlicht für Chromometrie.

Alex. Müller (1) hat gefunden, dafs das Wolkenlicht bei Anwendung Seines chromometrischen Verfahrens bei der Wasseranalyse (zur Bestimmung der Schwefelsäure und hauptsächlich des Stickstoffs in Form von Ammoniak mittelst des Nessler'schen (2) Reagenses) recht brauchbar sei. In zwei Tabellen hat Er die Messungen zusammengestellt, welche mit als constant anzusehenden Farblösungen (Kaliumdichromat und stark saures Ferridacetat) nebst den zugehörigen complementären Glasplatten ausgeführt worden sind. Durchschnittlich ist die nutzbare Intensität des directen Sonnenlichts nahezu dreimal so grofs als die des Wolkenlichts.

Classification der Gerüche.

H. Ludwig (3) giebt eine Classification der Gerüche, vornehmlich zum Zwecke der Vorprüfung bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.

Benutzung der Transpiration für analytische Zwecke.

J. Löwenthal (4) ist der Ansicht, dafs die Transpiration der Flüssigkeiten zu den verschiedensten analytischen Zwecken der Benutzung fähig sei, z. B. zur Prüfung der fetten Oele auf Grundlage ihrer Transpirationszeiten. Derselbe beschreibt den von Ihm benutzten Apparat.

Analyse verschiedener Producte.

G. Tissandier (5) bespricht die Verfälschungen und die Analyse verschiedener Fabrikate: des *Palmöls*, des *Blei-* und des *Zinkweifses* und die Beschaffenheit des *Wassers*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 105. — (2) Jahresber. f. 1856, 410; vgl. auch diesen Bericht S. 876. — (3) Arch. Pharm. [2] **147**, 225 bis 245. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 278. — (5) Chem. News **23**, 268; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 407.

*für Dampfkessel.* Ein W. H. H. (1) knüpft bezüglich des Palmöls einige Bemerkungen an.

---

Erkennung und Bestimmung unorganischer Substanzen.

Mineralwasseranalyse.

R. Bunsen (2) hat die Instruction für die auf Veranlassung Grofsherzogl. Badischen Ministeriums des Innern unter Seiner Leitung ausgeführte Untersuchung der Badischen Mineralwasser mitgetheilt, nebst einer Zusammenstellung der Analysen und einer naturgemäfsen Eintheilung der Badischen Mineralwasser.

M. v. Pettenkofer (3) erwähnt, dafs man im Münchener Trinkwasser und vielleicht in jedem, welches kalkcarbonathaltigem Boden entnommen wird, nicht von eigentlicher freier Kohlensäure, sondern nur von doppeltkohlensaurem Kalk und Bittererde sprechen kann. Zum Beweise dieser Ansicht liefs Er Wasser auf Kohlensäure titriren und fand im Liter 0·0630 g Kohlensäure. Das untersuchte Wasser enthielt keine Alkalien, sondern nur Calcium- und Magnesiumcarbonat; es mufste somit, im Falle Seine Ansicht richtig war, aus der einer bestimmten Wassermenge entsprechenden Rückstandsmenge durch Säuren genau dieselbe Menge Kohlensäure entwickelt werden, welche auch durch das Titrirverfahren sich ergiebt. Die Rückstandsmenge von 1 l desselben Wassers betrug 0·225 g und lieferte 0·064 g Kohlensäure, welche Zahl mit der durch das Titrirverfahren gefundenen sehr nahe übereinstimmt und wodurch also die Ansicht Pettenkofer's bestätigt wird.

A. Almén (4) sucht die Frage zu beantworten : Wie soll die Güte eines Trinkwassers vom Sanitätsstandpunkte aus beurtheilt werden? Nach sorgfältiger Prüfung einer

(1) Chem. News **22**, 285. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 391 bis 441. — (3) N. Rep. Pharm. **20**, 597. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 750.

Trinkwasserprüfung.

Reihe bei Wasserbestimmungen angewandter Methoden gelangte Er zu dem Resultate, dafs allein die Zerstörung der organischen Stoffe durch Kaliumpermanganat zum fraglichen Zwecke eine genügend einfache Methode abgiebt. Die Menge der festen Bestandtheile und zwar besonders die s. g. Härte des Wassers entscheiden nicht über die Anwendbarkeit zum Trinken. In Bezug auf die Chamäleonmethode hebt Almén besonders hervor, dafs die organischen Substanzen keineswegs durch das früher angewandte Erhitzen auf 60° zerstört werden, sogar nicht nach der Methode von W. Kubel (1) bei 5 Minuten langem Kochen. 1 l Wasser, oder wenn organische Substanzen in gröfserer Menge vorhanden sind $^1/_4$ bis $^1/_2$ l mit destillirtem Wasser zu 1 l verdünnt, wird mit Chamäleonlösung von bekanntem Titer stark roth gefärbt und fünf Minuten gekocht, darauf wird noch mehr Chamäleonlösung zugesetzt und weitere fünf Minuten gekocht. Nach Entfärben der Flüssigkeit mit Oxalsäure wird das Verfahren nochmals wiederholt. Durch Multipliciren der verbrauchten Sauerstoffmenge mit 20 kann man den Gehalt an organischer Materie, jedoch nur ganz relativ berechnen. Almén giebt zur Beurtheilung eines Trinkwassers auf seine Güte folgende Regel : Ein Trinkwasser mufs, um gut zu sein, bei vollständiger Oxydation höchstens 0·30 Proc. (100000 Theile), um anwendbar zu sein höchstens 0·60 Proc. Sauerstoff verbrauchen.

G. C. Wittstein (2) bestimmte die Menge der organischen Substanz und der Salpetersäure in einem Trinkwasser nach dem von Ihm modificirten A. Müller'schen (3) Verfahren, indem er 1500 g Wasser mit 20 g krystallisirtem kohlensaurem Natron bis auf ein paar Unzen Rückstand verdunstete, filtrirte, auswusch, das Filtrat eintrocknete und

(1) Jahresber. f. 1867, 830. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **20**, 289; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **20**, 257; Dingl. pol. J. **200**, 123. — (3) Jahresber. f. 1870, 1021.

die fein zerriebene Salzmasse bei 115 bis 120⁰ entwässerte, wog, zum schwachen Glühen erhitzte und nach vollständiger Zerstörung der organischen Substanz wieder wog. Der durch das Glühen entstandene Gewichtsverlust, 0·098 g, war nicht der richtige Ausdruck für die Quantität der in 1½ l des Wassers befindlichen organischen Materie, sondern gab zu viel davon an. Die geglühte Masse wurde nun in Wasser gelöst, durch genaue Neutralisation der Lösung mit reiner Salpetersäure die durch Einwirkung der organischen Materie zerstörte Salpetersäure ersetzt, wieder eingetrocknet, der dritte Theil des Gewichts der Salpetersäure feines Quarzpulver zugesetzt, bei 120⁰ entwässert, eine Viertelstunde geglüht und wieder gewogen. Der diesmalige Gewichtsverlust betrug 0·207 g und zeigte die ganze Menge der in 1½ l enthaltenen Salpetersäure an. Durch Abziehen des Gewichts des bei 120⁰ getrockneten Gemenges von Quarz und Salzsäure von dem Gewicht des zuerst bei 120⁰ getrockneten Salzes und des Quarzpulvers mufs der Rest die richtige Menge der in 1½ l befindlichen organischen Materie angeben. Die Analyse nach angegebenem Verfahren ausgeführt ergab in 1½ l des Wassers 0·085 g organische Substanz und 0·207 g Salpetersäure, oder in 1 l 0·057 g organische Substanz und 0·138 g Salpetersäure. Trinkwasserprüfung.

G. Bischof (1) theilt die Seinen seitherigen Erfahrungen entsprechenden Vorschriften mit zur Bestimmung der Qualität von Trinkwasser durch Abdampfen bei niedriger, für verschiedene zu vergleichende Proben gleicher Temperatur unter möglichstem Ausschlufs von Staub und zur mikroskopischen Untersuchung solcher ohne Formänderung unter das Mikroskop gebrachter Abdampfungsrückstände.

K. Knapp (2) fand, dafs wenn man zur Bestimmung der freien Kohlensäure in kalkhaltigem Brunnenwasser zu Bestimmung der freien Kohlensäure im Brunnenwasser.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 441 bis 452. — (2) Ann. Chem. Pharm. 158, 112; Zeitschr. Chem. 1871, 285; N. Rep. Pharm. 20, 598; Dingl. pol. J. 200, 311; Bull. soc. chim. [2] 16, 89.

Bestimmung der freien Kohlensäure im Brunnenwasser.

demselben titrirtes Barytwasser setzt und dann den nicht an Kohlensäure gebundenen Barytüberschufs durch Titriren zu bestimmen sucht, es unter Umständen scheinen könne, als ob das Wasser keine Kohlensäure besitze, wenn nämlich direct nach Zusatz des Barytwassers zurücktitrirt wird. Bei einem solchen Versuch verbrauchte Er genau so viel Oxalsäure als dem zugesetzten Barytwasser entsprach. Es beruht diefs darauf, dafs der Kalkgehalt des Wassers die Bildung von amorphem kohlensaurem Kalk veranlafst, der in Wasser löslich ist und von Oxalsäure zersetzt wird. Derselbe wird bei längerem Stehen krystallinisch und dann durch Oxalsäure nicht mehr zersetzbar. Knapp titrirte ein Wasser auf drei verschiedene Weisen; einmal setzte er Barytwasser zu und titrirte sofort den Barytüberschufs zurück, Er fand anscheinend keine Kohlensäure; eine zweite Portion wurde nach Zusatz von Barytwasser gekocht und dann erst zurücktitrirt, es fanden sich in 1000 cc 0·129 g Kohlensäure; eine dritte nach achtstündigem Stehen zurücktitrirte Portion ergab 0·106 g Kohlensäure im Liter; eine vierte nach dreifsigstündigem Stehen zurücktitrirte Portion 0·112 g im Liter. Hieraus ergiebt sich, dafs der durch Zusatz von Baryt gefällte kohlensaure Kalk nur sehr allmälig krystallinisch wird und sich dem zersetzenden Einflufs der Oxalsäure entzieht. Es scheint aber auch der kohlensaure Baryt durch die Anwesenheit des kohlensauren Kalks in seinen Eigenschaften verändert zu werden; denn wenn zu kohlensaurem destillirtem Wasser Barytwasser gesetzt wird, so entsteht sofort ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt, während in dem Brunnenwasser erst ein Ueberschufs von Barytwasser einen Niederschlag hervorbrachte und eine geringere Menge entweder keine oder nur eine schwache Trübung verursachte. Um den Einflufs des Kalks direct festzustellen, versetzte Knapp 100 cc der Kohlensäurelösung, die er durch Einleiten von Kohlensäure in destillirtes Wasser herstellte, mit Chlorbaryum, mit 5 cc Gypswasser und dann mit Barytwasser. In reinem Kohlensäurewasser

fand Er in Uebereinstimmung mit der Rechnung 15·0 mg Kohlensäure in 100 cc. In dem mit Gypswasser versetzten durch sofortige Titrirung nur 4·8 mg. Danach begegnet man bei der Bestimmung der Kohlensäure in einem kalkhaltigen Wasser denselben Schwierigkeiten, ob man zur Sättigung der Kohlensäure Kalkwasser oder Barytwasser anwendet; in beiden Fällen hat man es mit den Löslichkeitsverhältnissen der amorphen Salze zu thun. Wasser mit geringem Magnesiagehalt wird zur Beseitigung der Schwierigkeiten nach Zusatz von Baryt gekocht; bei Wasser mit größerem Magnesiagehalt wird man die von Pettenkofer (1) angegebenen Vorsichtsmaßregeln beobachten müssen.

Härtebestimmung des Wassers.

E. Reichardt (2) verwirft nach zahlreichen angestellten Versuchen die Seifenlösung zur Härtebestimmung des Wassers, indem dieselbe ganz unzuverlässige und ungenaue Resultate gebe. Zu richtigen Resultaten könne allein die directe Bestimmung von Kalk und Magnesia auf gewichtsanalytischem Wege führen. Die gefundene Menge der letzteren sei mit 1·4 zu multipliciren und das Product zu der Kalkmenge zu zählen, wodurch dann die Härtegrade oder der auf 100000 Th. Wasser zu beziehende Gesammtkalk erhalten werden.

A. Wagner (3) benutzt zur Bestimmung der vorübergehenden Härte des Wassers eine Oxalsäurelösung, die Er darstellt durch Auflösen von 2·250 g reiner krystallisirter Oxalsäure in Wasser und Verdünnen der Lösung auf 1 l. 1 cc dieser Lösung neutralisirt 1 mg Kalk = 1·786 mg kohlensauren Kalk. Für den Magnesiagehalt erhält man hierbei wie bei der Bestimmung mit Seifenlösung den Kalkwerth. Zur Untersuchung des Trinkwassers erhitzt man je 1/4 l desselben in einem Kolben zum Sieden und tröpfelt

(1) Jahresber. f. 1860, 615. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **20**, 484; Zeitschr. anal. Chem. 1871, 284. — (3) Dingl. pol. J. **201**, 426.

Härtebestimmung des Wassers. aus der Bürette so lange Oxalsäurelösung zu, bis ein mit einem Glasstab herausgenommener Tropfen auf blauem Lackmuspapier einen rothen Rand giebt. Das Lackmuspapier mufs hierzu aus Schreibpapier bereitet sein, damit darauf der Probetropfen nicht zerfliefsen kann. Hierbei ist ferner nothwendig, dafs man zu $^1/_4$ l destillirten Wassers so lange Oxalsäurelösung zufliefsen läfst, bis das Papier durch einen herausgenommenen Probetropfen geröthet wird und die verbrauchte Menge Oxalsäurelösung in Abzug bringt.

Ammoniakbestimmung in Flufs- und Brunnenwässern. E. Schürmann (1) beobachtete, dafs bei Anwendung des Nessler'schen (2) Reagenses zur colorimetrischen Prüfung von Flufs- und Brunnenwässern auf Ammoniak leicht Fehler auftreten können, indem häufig bei ammoniakhaltigen Wässern die Färbung auf Zusatz von 1 cc des Reagenses ganz ausbleibt oder nur schwach auftritt, während auf Zusatz von mehr sie sich verstärkt. Den Grund dieser Erscheinung findet Er darin, dafs bei geringem Zusatz des Nessler'schen Reagenses die Menge des darin enthaltenen Alkali's zu gering sei, um die Ammoniaksalze zu zerlegen, und führt zur Unterstützung dieser Ansicht an, dafs auf Zusatz von Natronlauge die Reaction verstärkt werde. Auch von der Temperatur ist die Reaction abhängig, da die Farbe bei einer Temperaturerhöhung verschwinde (3). In anderen Fällen soll die Reaction nicht eintreten, weil die Mengen von Ammoniak- oder Alkalisalzen im Verhältnifs zur Menge des Reagenses zu grofs seien. Cyankalium und unterschwefligsaures Natron bringen die Färbung zum Verschwinden, resp. lösen den Niederschlag, der in ammoniakalischen Wässern durch das Nessler'sche Reagens entsteht, eben so Jodkalium, Chlorkalium, Chlornatrium, oxalsaures Ammon, Salmiak, wiewohl letzterer

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 374. — (2) Jahresber. f. 1856, 410. — (3) Vgl. Nessler, Jahresber. f. 1868, 868.

weniger leicht als erstere. Ebenso wurde keine genaue Bestimmung mittelst Sublimatlösung erlangt, da sämmtliche Reagentien, Jodkalium, Zinkchlorür, Kupfer und Zinkblech, ebensowohl auf den in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlag als auf das freie Quecksilbersalz wirkten. Hiernach sei ein genaues Reagens auf Ammoniak unter den Verhältnissen, wie sie bei Untersuchung der Brunnen- und Flufswässer auftreten können, noch nicht bekannt ist.

Bestimmung stickstoffhaltiger Substanzen im Wasser.

J. A. Wanklyn (1) macht geschichtliche Bemerkungen zu der von Ihm, Chapman und Smith (2) vorgeschlagenen Bestimmung des Ammoniaks und der stickstoffhaltigen organischen Materien im Wasser. Hieran schliefsen sich Bemerkungen von D. Campbell (3), welcher die vollständige Umwandlung des Stickstoffs einer sehr verdünnten Eiweifslösung beim Kochen mit Natriumcarbonat behauptet und an diese solche eines ungenannten Scrutators, sowie von Wanklyn und Chapman (4), welche die Behauptung Campbell's für irrthümlich erklären. Nach E. Nicholson (5) liefert das Verfahren von Wanklyn sehr unbefriedigende Ergebnisse (6). Wanklyn (7) antwortet hierauf.

Nachweis und Bestimmung organischer Stoffe im Wasser.

H. Fleck (8) empfiehlt zur Nachweisung und Bestimmung organischer Stoffe im Wasser, eine alkalische Lösung von Silberoxyd, welche nur die an sich leicht zerstörbaren, leicht gährungs- oder fäulnifsfähigen und leicht oxydirbaren Stoffe zerstöre, also zur Nachweisung gerade derjenigen Materien diene, die jedenfalls von vorwaltend physiologischer Bedeutung seien, während die alkalische Chamäleonlösung durch fast alle organischen Verbindungen zerstört wird. Zur Auflösung des Silberoxyds bedient man

(1) Chem. News **24**, 10. — (2) Jahresber. f. 1867, 827. — (3) Chem. News **24**, 19. — (4) Chem. News **24**, 32. — (5) Chem. News **24**, 180. — (6) Vgl. auch Frankland und Armstrong, Jahresber. f. 1868, 841. — (7) Chem. News **24**, 208. — (8) J. pr. Chem. [2] **4**, 364; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 819.

sich am Vortheilhaftesten des unterschwefligs. Natrons, indem man 0·1 Atom salpeters. Silberoxyd = 17 g, 0·4 At. unterschwefligs. Natron = 50 g, 1·2 At. Natronhydrat = 48 g auf 1 l in Lösung bringt. Fleck beschreibt näher die Normirung des Silbergehalts der Flüssigkeit, sowie die Ausführung der Wasseruntersuchungen. Zur Bestimmung des Silbergehalts des Reagens sowie des reducirten Silbers in den untersuchten Flüssigkeiten verwendet Er mit Vortheil ein Titrirverfahren mit Jodkaliumlösung.

Bestimmung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure im Regenwasser.

Chabrier (1) hat zu verschiedenen Zeiten im Regenwasser die Salpetersäure und salpetrige Säure bestimmt und eine Tabelle aufgestellt, die den Gehalt des Regenwassers an beiden Säuren anzeigt. Nach Verfasser ist die Oxydationsstufe des Stickstoffs im Regenwasser während eines Theils des Winters und während des ganzen Frühlings nur salpetrige Säure und nicht Salpetersäure, wie diefs gewöhnlich angenommen wurde. So wird also der Stickstoff der Erde dem Regenwasser nach Verfasser während eines Theils des Jahres namentlich als salpetrige Säure und zwar wahrscheinlich als Ammoniaksalz zugeführt. Der Regen enthält wenigstens in den ersten Monaten des Jahres 0·7 bis 0·8 mg salpetrige Säure im Liter, aufserdem eine fast äquivalente Menge Ammoniak, nämlich 0·30 bis 0·35 mg, nebst sehr wenig Salpetersäure.

Bestimmung des Schwefels in Pyriten.

J. D. Smith und Teschemacher (2) ziehen die mafsanalytische Bestimmung des Schwefels z. B. in den Pyriten der gewichtsanalytischen vor, theils weil schwefels. Baryt in schwacher warmer Salzsäure etwas löslich ist, theils weil derselbe leicht bei der Fällung andere Salze mitreifst, und endlich, weil sich ein Theil desselben beim Glühen reduciren kann. Dieselben bereiten sich eine titrirte Chlorbaryumlösung und bestimmen den Titer, indem sie

(1) Compt. rend. **73**, 485; vgl. diesen Bericht S. 236. — (2) Chem. News **24**, 61, 66, 171; Bull. soc. chim. [2] **16**, 259.

von der Chlorbaryumlösung in die kochende verdünnte Schwefelsäure fließen lassen und den Niederschlag wiegen. Auf diese Weise gefällt enthält der Niederschlag kaum Chlor, während umgekehrt gefällt er stets chlorhaltig ist. Ist der Titer der Chlorbaryumlösung bestimmt, so wird die zu prüfende Flüssigkeit erhitzt und mit der titrirten Chlorbaryumlösung gefällt, bis eine filtrirte Probe nicht mehr von der Barytlösung getrübt wird. Nach jedem Versuch wird die Probe der Flüssigkeit wieder zurückgegossen. Die Menge der verbrauchten Barytlösung ergiebt dann die Menge Schwefelsäure in der zu prüfenden Flüssigkeit.

Bestimmung des Schwefels in Pyriten.

N. Glendinning und A. Edger (1) finden die Methode von Smith und Teschemacher zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten nicht genau, erhielten dagegen durch folgendes Verfahren genaue Resultate : 2·5 g Pyrit werden mit rother rauchender Salpetersäure oxydirt, im Wasserbad zur Trockne abgedampft, mit etwas Salzsäure aufgenommen, wieder verdampft, nochmals in Salzsäure gelöst und verdampft, dann in Wasser aufgenommen und filtrirt. Das Filtrat von ungefähr 10 Unzen wird auf 180° F. erhitzt und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Die Flüssigkeit wird 8 Stunden an einem warmen Ort stehen gelassen und dann filtrirt. Der schwefelsaure Baryt wird mit durch Salzsäure angesäuertem heißem Wasser gewaschen, bis auf Zusatz von etwas starker Salzsäure zum Niederschlag die Farbe derselben nicht mehr die Anwesenheit von Eisen anzeigt. Das Waschwasser wird nach Zusatz von etwas Chlorbaryum zur Trockne verdampft und der so erhaltene schwefels. Baryt dem andern zugezählt. Nach dem Glühen und Wägen wird der Niederschlag mit 500 Gran starker Salzsäure behandelt und zwölf Stunden an einem warmen Ort stehen gelassen. Die geringe Quantität schwefels. Baryt, die durch diese Säure in Lösung

(1) Chem. News 24, 140.

geht, wird in Rechnung gebracht. Vier auf diese Weise behandelte Proben ergaben folgende Resultate :

| | Vor der Behandlung mit Salzsäure : | | Nach der Behandlung mit Salzsäure : | |
|---|---|---|---|---|
| | Gran $BaSO_4$ | Gran S | Gran $BaSO_4$ | Gran S |
| Nr. 1 | 83·12 | 11·415 | 83·08 | 11·411 |
| „ 2 | 83·18 | 11·423 | 83·12 | 10·415 |
| „ 3 | 83·30 | 11·440 | 83·23 | 11·430 |
| „ 4 | 83·23 | 11·430 | — | — |

N. Glendinning und A. Edger (1) entgegen auf eine Note von Teschemacher und Smith (2) in Betreff der Bestimmung des Schwefels in den Pyriten; vgl. S. 878.

Bestimmung des Schwefels im Roheisen.

A. H. Elliott (3) führt den Schwefel im Roheisen zur Bestimmung desselben in Schwefelwasserstoff über, absorbirt denselben durch Natronlösung und titrirt das gebildete Schwefelnatrium mit Jodlösung. Sein Verfahren ist folgendes. Zur Aufnahme des zu untersuchenden Eisens dient ein Kolben von circa 500 cbcm Inhalt. Derselbe ist mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen. Durch das eine Loch geht eine mit Glashahn versehene Trichterröhre von circa 70 cbcm Inhalt bis beinahe auf den Boden des Kolbens. Durch das andere Loch geht eine rechtwinkelig gebogene Leitungsröhre, an deren wagerechten Schenkel eine Kugel angeblasen ist zur Aufnahme der condensirten Flüssigkeit, damit dieselbe nicht in das Absorptionsgefäſs hinübertreten kann. Diese Röhre ist mit dem Absorptionsgefäſs verbunden, einem dickwandigen 10 cm langen und 18 mm weiten Reagenscylinder, der zur Hälfte mit einer Lösung von 1 Th. Natriumhydrat (aus Natrium) und 5 Th. Wasser gefüllt ist. Ist der Apparat zusammengesetzt, so werden 5 g der zu untersuchenden feingepulverten Bohrspähne des Roheisens in den Kolben gebracht

(1) Chem. News **24**, 220. — (2) Daselbst 171. — (3) Dingl. pol. J. **199**, 390; Chem News **23**, 61; Am. Chemist [2] **1**, 376.

und der Kolben mit dem mit der Trichterröhre versehenen Pfropfen verschlossen. In das Trichterrohr giefst man 70 cbcm verdünnter Salzsäure (1 Th. Säure auf 2 Th. Wasser), läfst eine kleine Menge Säure in den Kolben treten und mischt dieselbe vollständig mit dem Eisenpulver. Hat die Gasentwickelung aufgehört, so läfst man wieder Säure zufliefsen und so fort, bis alles Eisen gelöst ist. Hierauf wird der Kolben erhitzt und so lange gekocht, bis die Flüssigkeit überzusteigen droht, dann vom Feuer genommen und gleichzeitig der Hahn des Trichterrohrs geöffnet. Nun giefst man den Inhalt des Absorptionsgefäfses in ein Becherglas, verdünnt mit etwa 200 cbcm Wasser, säuert mit Salzsäure an, setzt Stärkekleister zu und titrirt mit Jodlösung bis Bläuung eintritt.

Bestimmung des Schwefels im Roheisen.

K. Meineke (1) stiefs bei der Ausführung der Analyse von phosphor- und schwefelhaltigem Eisen nach dem Verfahren von Gintl (2) auf die Schwierigkeit, dafs sich eine grofse Menge basischer Eisensalze ausschied, welche die Filtration ungemein verlangsamten und der Concentration des Phosphorgehalts in einer geringen Eisenmenge entgegenarbeiteten. Diesen Uebelstand umgeht man nun leicht, wenn man das Eisenchlorid durch Kupferchlorid ersetzt. Bei Anwendung von 5 g Eisen genügten meist 1 bis $1^1/_2$ Stunden zur Zersetzung bei gelinder Erwärmung. Nach vorsichtigem Abgiefsen der Eisenlösung läfst sich das ausgeschiedene Kupfer durch erneuten Zusatz von Kupferchlorid unter Ueberführung in Kupferchlorür, welches durch beigefügtes Kochsalz in Lösung erhalten wird, ohne Mühe entfernen. Meineke trennt nunmehr die tief braun gefärbte Lösung durch ein Asbestfilter von dem unlöslichen Rückstand, wäscht letzteren zuerst mit heifser Kochsalzlösung, später mit Wasser aus, spült ihn mit dem Asbest in das Becherglas zurück, in welchem die erste Auflösung

Bestimmung des Schwefels und Phosphors im Eisen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 280. — (2) Jahresber. f. 1868, 851.

Bestimmung des Schwefels und Phosphors im Eisen.

geschah, oxydirt ihn mit starker Salpetersäure und chlors. Kali, dampft mit Salzsäure wiederholt zur Trockne und bestimmt in der Lösung zuerst den Schwefel als schwefels. Baryt und in dem Filtrate von demselben, nach vorhergegangener Fällung von Eisenoxyd und Phosphorsäure, durch Ammoniak und Wiederauflösung des Niederschlags in Salpetersäure die Phosphorsäure durch Molybdänsäurelösung. — Bei der Bestimmung des *Schwefels allein* kann ohne Gefahr das Eisen durch eine saure Kupferchloridlösung zersetzt werden, wenn man nur für einen Ueberschufs des letzteren sorgt. — Für Bestimmung des *Phosphors allein* oxydirt Meineke den einigemale ausgewaschenen unlöslichen Rückstand und das gefällte Kupfer mit starker Salpetersäure und chlors. Kali, dampft mit Salzsäure zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, nimmt mit Wasser wieder auf und fällt mit Ammoniak. Es findet sich immer noch so viel Eisenoxyd vor, dafs alle Phosphorsäure in den Niederschlag übergeht. In der Lösung desselben in Salpetersäure wird sie durch Molybdänsäurelösung bestimmt.

Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen und Koks.

Fr. Grace Calvert (1) macht auf die Fehlerquellen aufmerksam, die dem gewöhnlichen Verfahren bei Bestimmung des Schwefelgehaltes der Steinkohlen und Koks anhaften. Die erste besteht darin, dafs der in vielen Steinkohlensorten in beträchtlicher Menge enthaltene schwefelsaure Kalk durch die Gegenwart von freier Säure viel löslicher wird. Die für den Schwefelgehalt der Kohlen gewöhnlich erhaltenen Zahlen schliefsen sowohl den mit dem Calcium als Gyps vorhandenen, als auch den als Eisenkies in der Steinkohle oder als Schwefeleisen in den Koks vorkommenden Schwefel in sich. Die zweite Fehlerquelle besteht darin, dafs wenn die Verdampfung der überschüssigen Salpetersalzsäure zu weit getrieben wird, zuweilen basisch-

(1) Dingl. pol. J. **202**, 180; Chem. News **24**, 76.

schwefels. Eisenoxyd entsteht, welches durch Auskochen mit Wasser nicht von der Kohlenmasse getrennt werden kann, daher man in solchen Fällen zu niedrige Zahlen für den Schwefelgehalt der untersuchten Kohlen erhält. Die dritte Fehlerquelle endlich rührt daher, dafs in einer sauren Flüssigkeit, namentlich bei Gegenwart von Salpetersäure, die gefundene Schwefelmenge hinter dem wirklichen Schwefelgehalt stets weit zurückbleibt, was daher rührt, dafs die Bildung von schwefels. Baryt durch die Gegenwart der Säure um so mehr verhindert wird, je concentrirter sie ist. Bei Anwendung des Oxydationsverfahrens auf trockenem Wege durch Schmelzen der Kohle mit Soda und Salpeter oder Kaliumchlorat wird die Nichtbildung von schwefels. Baryt in sauren Flüssigkeiten und die Erzeugung von basisch-schwefels. Eisenoxyd beseitigt; es bleibt jedoch der Uebelstand, dafs die Schwefelsäure des schwefels. Kalks zusammen mit der aus dem Schwefel des vorhandenen Eisenkieses gebildeten bestimmt wird, überdiefs soll nach Calvert stets ein Verlust an Schwefel stattfinden. Derselbe theilt nun eine Methode mit, welche gestattet, die Menge des mit dem Calcium und des mit dem Eisen verbundenen Schwefels jede für sich zu bestimmen. Die fein gepulverte Probe wird etwa zwanzig Stunden lang mit Wasser gekocht, in welchem eine der Probe gleiche Gewichtsmenge kohlens. Natron aufgelöst ist. Dadurch wird der Gyps beziehungsweise das Schwefelcalcium (in den Koks) zersetzt, während das Schwefeleisen nicht angegriffen wird. Dann wird der Rückstand abfiltrirt und rasch mit kochendem Wasser ausgewaschen. Hat man mit Koks zu thun, so mufs man das Filtrat mit Salpetersäure in geringem Ueberschufs versetzen, um das in demselben enthaltene Schwefelnatrium in schwefels. Natron zu verwandeln. Dann wird die Schwefelsäure in der üblichen Weise bestimmt und auf Schwefel berechnet. Der nachher im Rückstande durch Behandlung mit Salpetersalzsäure gefundene Schwefel repräsentirt dann die in der Steinkohle

Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen und Koks.

als Eisenkies, in den Koks als Schwefeleisen vorhandene Schwefelmenge. Da nun aber namentlich in salpetersäurehaltigen Flüssigkeiten nicht aller schwefels. Baryt fällt, versetzt Calvert die vorher concentrirte saure Flüssigkeit mit kohlens. Natron im Ueberschufs, verdampft zur Trockne und erhitzt bis zum Schmelzen. Dadurch werden Eisenoxyd, Kieselsäure und Thonerde unlöslich gemacht. Die Masse wird dann mit Wasser behandelt, der Rückstand gut ausgewaschen und das Filtrat mit Essigsäure schwach angesäuert. Der schwefels. Baryt schlägt sich aus dieser Flüssigkeit sofort und vollständig nieder.

Schwefelbestimmung im Thonerdeultramarin.

W. Stein (1) berichtigt Seine frühere Angabe, dafs sobald bei der Prüfung des Ultramarins aufs Polysulfurete nach Seiner Methode zugleich die Schwefelmenge bestimmt werden sollte, man Kupferchlorid statt Kupfervitriol anzuwenden habe, dahin, dafs in der That sich das Kupferchlorid zur Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure nicht eigne, dagegen Kupfervitriol unbeanstandet angewandt werden dürfe, wenn nicht das Ultramarin einen ungewöhnlich hohen Gehalt an schwefliger Säure aufweise.

Nachweis von Schwefel im Leuchtgas.

V. Wartha (2) befestigt, zur Nachweisung kleiner Mengen Schwefel im Leuchtgas, eine kleine Sodaperle an einen feinen Platindraht und streicht mit derselben die Ränder der Flamme ab. Die gebildeten Schwefel- und schwefligs. Salze werden dann in die leuchtende Flamme versenkt, wodurch sie zu Schwefelnatrium reducirt werden. Man zerdrückt nun die Perle auf einem Porcellanteller und bringt einen Tropfen Nitroprussidnatriumlösung dazu, wodurch sich die kleinste Menge Schwefel zu erkennen giebt.

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 281. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 529; Zeitschr. Chem. 1871, 571; Bull. soc. chim. [2] 16, 260.

Bestimmung von Schwefelwasserstoff neben Kohlensäure.

R. Fresenius (1) benutzt theilweise entwässerten Kupfervitriol, um einem Gemisch von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure ersteren zu entziehen. Bei 100° getrockneter Kupfervitriol nimmt nur wenig Schwefelwasserstoff auf; bei 250° vollständig entwässerter Kupfervitriol absorbirt den Schwefelwasserstoff sehr energisch und unter starker Erhitzung, es tritt jedoch dabei durch die Wechselwirkung von freiwerdendem Schwefelsäurehydrat und Schwefelwasserstoff Entwickelung von schwefliger Säure auf. Der bei 150 bis 160° getrocknete Kupfervitriol der nur 1 Mol. Wasser enthält, ist am geeignetsten zur Absorption von Schwefelwasserstoff, er färbt sich unter schwacher Erwärmung in dem Gase rasch schwarz und veranlafst keine weiteren Zersetzungen. Den Kupfervitriol in diesem Zustande wird in Bimsstein aufgesogen angewendet. Auf 60 g Bimsstein in erbsengrofsen Stücken giebt man die concentrirte Auflösung von 30 bis 50 g Kupfervitriol, bringt die Masse unter stetem Umrühren in einer Schale zur Trockne und erhitzt nachher vier Stunden auf 150 bis 160°. Zur Aufnahme des Kupfervitriolbimssteins dienen leichte U-förmige Röhrchen von etwa 10 cm Schenkellänge und 15 mm Durchmesser. Zu jeder Bestimmung sind zwei solche Röhrchen nöthig. Das dem Entwickelungsapparat zunächst stehende wird zu $^5/_6$ mit dem Bimsstein und zu $^1/_6$ mit trockenem Chlorcalcium gefüllt, das zweite enthält im vorderen Schenkel auch Bimsstein, im hinteren in der unteren Hälfte Bleisuperoxyd, in der oberen Chlorcalcium. Das letzte Rohr dient nur dazu, etwa in ersterem nicht absorbirten Schwefelwasserstoff festzuhalten und zugleich etwa auftretende schweflige Säure zu binden. Das erste U-förmige Rohr enthält etwa 14 g Kupfervitriolbimsstein und kann 0·2 g Schwefelwasserstoff aufnehmen. Zur Bestim-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 75; Zeitschr. Chem. 1871, 388; Bull. soc. chim. [2] 16, 91.

Bestimmung von Schwefelwasserstoff neben Kohlensäure.

mung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure in roher Soda giebt Fresenius die abgewogene Substanz in einen Kolben und zersetzt sie durch Salzsäure. Die entweichenden Gase läfst Verfasser zuerst durch einen Kühler, dann durch drei mit Chlorcalcium gefüllte Röhren und endlich durch den Absorptionsapparat streichen, nämlich durch die beiden oben erwähnten und zwei mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllte Röhrchen. Nach der ersten Gasentwickelung wird der Zersetzungskolben zum Sieden seines Inhalts erhitzt, während ein langsamer, von Kohlensäure befreiter Luftstrom durch den ganzen Apparat gesogen wird. Nach etwa 15 Minuten langem Sieden saugt man die letzten Spuren der zu absorbirenden Gase in die Absorptionsröhren, ein 10 Minuten andauernder Luftstrom genügt dazu.

C. Fahlberg (1) hat das vorbeschriebene Verfahren zur Bestimmung des Einfach-Schwefelmetalls in der *Knochenkohle* angewandt. Der Apparat wurde zu diesem Zwecke vereinfacht. Von verschiedenen Arten böhmischen Spodiums gab alte Kohle im Mittel 0·0815 Proc., neue 0·0899 Proc. Schwefelwasserstoff.

Prüfung des Chlorwassers und des Chlorkalks.

E. Bilz (2) zeigt, dafs bei der Bestimmung des wirksamen Chlors im Chlorwasser und im Chlorkalk, nicht wie es häufig geschieht und sogar von der preufsischen Pharmacopoe vorgeschrieben wird, das Eisenoxydulammoniaksalz statt des Eisenvitriols angewandt werden kann, weil man sehr unrichtige Resultate erhält, daher rührend, dafs ein Theil des freien Chlors zur Zersetzung des Ammoniaks benutzt wird. Diese Einwirkung auf das Ammoniak erkennt man schon daran, dafs beim Zusatz des Salzes zu dem Chlorwasser eine nicht unbedeutende Gasentwickelung stattfindet. Der dadurch bewirkte Fehler, der im günstig-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 329. — (2) Arch. Pharm. [2] 146, 97; Zeitschr. Chem. 1871, 288.

sten Fall einen Verlust von $^1/_9$ Proc. des vorhandenen Chlors bewirkt, ist kein constanter, sondern schwankt sehr bedeutend, je nachdem man viel oder wenig Wasser zur Lösung des Doppelsalzes anwendet.

J. B. F. Herreshoff (1) trägt zur Bestimmung des wirksamen Chlors im Chlorkalk zu 1 g des letzteren mit Wasser zerrieben in 20 cbcm einer Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt (30 g Zinnchlorür in Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst und auf 1000 cbcm verdünnt) ein und fügt dann noch 10 bis 12 cbcm Salzsäure hinzu. Die Reaction ist energisch und vollständig und liefert eine völlig farblose Lösung. Zu dieser setzt Er noch einige Tropfen Stärkekleister und Jodkalium und titrirt das überschüssige Zinnchlorür mit saurem chroms. Kali (13·8738 g in 1000 cbcm), von dem Er bis zur bleibenden Bläuung zufliefsen läfst. Chlorkalkprüfung.

G. Lunge (2) bespricht diese von Herreshoff vorgeschlagene Methode der Chlorkalkbestimmung mit Hülfe von doppeltchroms. Kali und Chlorzinn. Er verwirft diese Methode schon deshalb, weil der Titer der Chlorzinnlösung sehr unbeständig ist und zieht entgegen Herreshoff die Bestimmung des Chlorkalks mit arseniger Säure nach der Methode von Mohr vor. Derselbe widerlegt aufserdem folgende von Herreshoff angeführten Nachtheile der Mohr'schen Methode. Herreshoff findet die Reinigung der arsenigen Säure schwierig, sowie auch die Prüfung auf deren Reinheit. Lunge prüft die Reinheit derselben, indem Er etwas arsenige Säure in eine Porcellanschale bringt, dieselbe mit einer andern überdeckt und erhitzt, bis sich ein leichtes Sublimat gebildet hat. Ist dasselbe nicht röthlich, sondern rein weifs, so ist die arsenige Säure frei von Sulfiden, weil die Sulfide des Arsens

(1) Chem. News **23**, 293; Zeitschr. Chem. 1871, 418; Am. Chemist [2] **1**, 279. — (2) Chem. News **24**, 5.

Chlorkalkprüfung.

flüchtiger sind als die arsenige Säure. Durch völliges Verflüchtigen der arsenigen Säure überzeugt sich Lunge, ob nichtflüchtige Stoffe zugegen sind oder nicht. Herreshoff behauptet ferner, die Darstellung der Lösung der arsenigen Säure sei schwierig, weil es lange dauere bis die arsenige Säure in kohlens. Natron gelöst sei. Lunge kann dem nicht beipflichten, sondern löst in wenigen Minuten unter Befolgung der Verhältnisse, wie sie Mohr und Fresenius angeben. Endlich behauptet Herreshoff, die Lösung der arsenigen Säure behalte ihren Titer nicht lange bei und das neue Einstellen sei mit Schwierigkeiten verknüpft. Nach Lunge ist nichts leichter, als eine arsenigs. Lösung herzustellen, die ihren Titer jahrelang behält, wenn die arsenige Säure rein ist. Er titrirt mit Jod und zieht vor, die arsenige Säure in das Jod fliefsen zu lassen, statt umgekehrt zu verfahren.

A. H. Massey (1) zerreibt zur Bestimmung des Chlorkalks 10 g desselben mit Wasser und verdünnt auf 1000 cbcm. Von dieser Flüssigkeit pipettirt Er 100 cbcm, setzt 50 bis 100 cbcm Wasser und 10 cbcm Salzsäure zu nebst etwas Stärkekleister und Jodkalium und titrirt dann mit saurem Kaliumchromat. Derselbe fand aufserdem keine Schwierigkeit, die arsenige Säure durch Sublimation zu reinigen oder die Lösung von arsenigs. Natron darzustellen. Drei Proben desselben Chlorkalks gaben übrigens nach Herreshoff's Methode geprüft dieselben Resultate wie nach Penot's Methode; es zeigt diefs, dafs beide Methoden gleich scharf sind.

J. Smyth (2) zeigt, dafs die milchige Lösung des Chlorkalks in der Chlorimetrie ungenügend sei zur Bestimmung des Chlors und wendet eine klare Lösung an, die Er erhält, indem Er den Chlorkalk in einer alkalischen Flüssigkeit löst. Zur Darstellung der klaren Lösung bringt

(1) Chem. News 24, 271. — (2) Chem. News 24, 75.

Er zu 10 g Chlorkalk 20 g Soda, filtrirt vom Calciumcarbonat ab, wäscht aus bis das Waschwasser Indigo nicht mehr entfärbt und verdünnt dann zu 1 l. Diese Flüssigkeit läfst sich gut chlorimetrisch bestimmen und gewährt den Vortheil, die Menge Kalk in der Probe ermitteln zu können, wenn man der Flüssigkeit so lange eine Lösung von kohlens. Natron von bekannter Stärke zusetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Chlorkalkprüfung.

Graeger (1) setzt zur Chlorkalkprüfung zu einer verdünnten stark angesäuerten Eisenvitriollösung, deren Titer gegen $^{1}/_{10}$ Normalchamäleon genau festgestellt ist, die zu prüfende Chlorkalklösung in der Weise zu, dafs Er die Pipette mit ihrer Spitze dicht über dem Boden entleert, so dafs die Chlorkalklösung wo möglich die unterste Schicht bildet, setzt den Glasstöpsel auf, schüttelt um und läfst einige Minuten stehen. Er bestimmt nun den Ueberschufs des Eisenoxyduls mit $^{1}/_{10}$ Normalchamäleon und was davon weniger verbraucht wird, als die gleiche Menge der Eisenoxydullösung erfordert, ist durch die Unterchlorigsäure resp. den Sauerstoff des Chlorkalks ersetzt worden. 100 cbcm Chamäleonlösung entsprechen 3·546 g Chlor oder 0·8 g Sauerstoff. Zu 1 g Chlorkalk ist es zweckmäfsig 0·4 bis 0·5 g reinen Eisenvitriol zu nehmen, damit sicher alles freiwerdende Chlor aufgenommen werde. Der wesentlichste Vortheil dieser Methode liegt darin, dafs kein besonderer Indicator nöthig ist, dafs man mehrere Versuche mit derselben Flüssigkeit nach Zusatz von neuen Portionen Eisenvitriol ausführen kann und dafs man von der Beschaffenheit der Eisenvitriollösung unabhängig ist, sobald man nur weifs wie viel Oxydul sie enthält.

J. Bouis (2) weist in Vergiftungsfällen die Gegenwart der freien Salzsäure nach, indem Er den Mageninhalt Nachweis freier Salzsäure in Vergiftungsfällen.

(1) Dingl. pol. J. 202, 162. — (2) Compt. rend. 73, 1109; Instit. 1871, 159.

colirt, dann durch ein mit Essigsäure befeuchtetes Filter filtrirt, in die Flüssigkeit ein Goldblättchen und einige Körnchen chlors. Kali bringt und das Ganze während 1 bis 2 Stunden im Wasserbad erwärmt. Bei Anwesenheit von Spuren von freier Salzsäure wird Gold gelöst und kann durch Zinnchlorür in der Lösung nachgewiesen werden. Sollte die Flüssigkeit zu verdünnt sein, so wird sie nach Zusatz des Goldes und chlors. Kali's eingedampft. Anwesenheit von freier Schwefelsäure und Salpetersäure ist bei dieser Prüfung nothwendig.

Trennung von Chlor-, Brom- und Jodsilber.

H. Hager (1) beschreibt ein Verfahren zur Trennung von Chlor-, Brom- und Jodsilber, welches zwar nicht sehr scharf, aber bequem ist, besonders wenn Brom- und Jodsilber gegen Chlorsilber vorherrschen. Dasselbe beruht auf der Löslichkeit des frisch gefällten Chlorsilbers in einer kochenden Lösung von Ammonsesquicarbonat, worin Bromsilber nur spurenweise und Jodsilber fast gar nicht löslich ist. Das Bromsilber wird durch 5-procentiges Ammon vom Jodsilber getrennt.

Bestimmung der Flufssäure.

P. Guyot (2) bestimmt die freie Flufssäure nach Seinem (3) für lösliche Fluormetalle angewandten Verfahren, indem Er dieselbe genau mit kohlens. Kali neutralisirt, unter Vermeidung eines Ueberschusses und diese Flüssigkeit nun mit Eisenchlorid titrirt. Sollte ein Ueberschufs von kohlens. Kali zugesetzt worden sein, so entfernt man denselben durch Zusatz von Salzsäure, da die Gegenwart von Chlorkalium, salpeters. Kali oder schwefels. Kali die Bildung des Niederschlags $2\,KFl.Fe_2Fl_3$ nicht hindert. Die Anwendung von kohlens. Kali ist der von kohlens. Natron vorzuziehen, da zur völligen Abscheidung des Natriumdoppelsalzes ein Zusatz von Alkohol nöthig wird, indem das Salz in Wasser merklich löslich ist.

(1) Pharm. Centralh. 12, 42; Zeitschr. anal. Chem. 1871, 341. — (2) Compt. rend. 73, 273; Zeitschr. Chem. 1871, 415. — (3) Jahresber. f. 1870, 948.

A. Houzeau (1) beschreibt einen Azotometer, um den Stickstoffgehalt der Düngmittel zu bestimmen. Da die Ausführung der Analyse mit Hülfe des ziemlich unklar beschriebenen Apparates nicht angegeben ist, so mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Bestimmung des Stickstoffgehalts der Düngmittel.

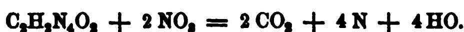
T. M. Chatard (2) prüfte die verschiedenen Reactionen auf salpetrige Säure und giebt folgende neue an : Zu der auf salpetrige Säure zu prüfenden Flüssigkeit bringt man Ferrocyankalium und Essigsäure und kocht, dann läfst man abkühlen und bringt Schwefelammonium dazu. Ist salpetrige Säure vorhanden, so tritt Blaufärbung ein. Die schärfste Reaction auf salpetrige Säure ist folgende : Man bringt die zu prüfende Flüssigkeit fast zur Trockne und reibt den Rückstand mit ein paar Tropfen schwefels. Anilinlösung. Bei Gegenwart von salpetriger Säure tritt ein deutlicher Geruch nach Phenol auf. Diese Reaction soll aufserordentlich empfindlich sein und die salpetrige Säure nicht mit Salpetersäure verwechseln lassen, welch letztere mit Anilin nur eine gelbe Färbung ohne Phenolgeruch hervorbringt. Reactionen auf salpetrige Säure.

W. Crowder (3) untersuchte die Methoden zur Prüfung der Schwefelsäure auf ihren Gehalt an salpetriger Säure und fand die bisher angewandte Methode der Bestimmung mit Harnstoff und Jodkaliumstärkekleister als Indicator, nach welcher man die salpetrigsäurehaltige Schwefelsäure in eine Harnstofflösung von bekanntem Gehalt tröpfelt bis Jodkaliumstärkekleister gebläut wird, nicht genau. Da nun bei der Zersetzung des Harnstoffs durch salpetrige Säure 2 Aeq. Kohlensäure, 4 Aeq. Stickstoff und 4 Aeq. Wasser gebildet werden, Kohlensäure und Stickstoff entweichen, so giebt der Gewichtsverlust durch einfache Berechnung die Menge der vorhanden gewesenen Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure.

(1) Ann. chim. phys. [4] 22, 469. — (2) Chem. News 24, 225. — (3) Chem. News 24, 237, 249.

Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure.

salpetrigen Säure an. Der dazu nöthige Apparat ist der in Fresenius beschriebene Geifsler'sche Kohlensäureapparat. Zur Bestimmung verfährt man wie folgt: Die Flasche des Apparates wird halb mit Wasser gefüllt, welches 20 bis 30 Gran Harnstoff enthält, dann gewogen. Das Säureröhrchen wird darauf mit der zu prüfenden Schwefelsäure gefüllt und wieder gewogen. Der Gewichtsunterschied giebt die Säuremenge an. Das Röhrchen mit der Säure wird nun umgedreht und so die Säure langsam zur Harnstofflösung zufliefsen gelassen, dann werden die Flüssigkeiten durch Schütteln gemischt. Nach der ersten stürmischen Entwickelung wird die Flasche um das gelöste Gas auszutreiben auf 200° F. erhitzt, dann nach dem Erkalten das im Apparat befindliche Gas ausgesogen und der Apparat gewogen. Der Unterschied des Gewichtes vor und nach der Operation giebt die Menge der entwickelten Kohlensäure und des Stickstoffs. Die angewandte Schwefelsäuremenge wog 300 Gran. Die Rechnung geschieht nach folgender Gleichung:



$$C_2H_2N_4O_2 + 2\,NO_3 = 2\,CO_2 + 4\,N + 4\,HO.$$

$$\underbrace{2\,CO_2 + 4\,N}_{100} : \underbrace{2\,NO_3}_{76} = \text{gefundene Kohlensäure- und Stickstoffmenge :}$$

vorhandene Menge salpetriger Säure.

Crowder verglich diese Methode mit der von Margueritte, die darauf beruht, die salpetrige Säure in Untersalpetersäure oder Salpetersäure zu oxydiren. Margueritte's Ueberführung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd ist deshalb so gut, weil der Punkt der völligen Ueberführung leicht zu erkennen ist und weil dieselbe rasch vor sich geht. Crowder machte eine Lösung von übermangans. Kali in Wasser von der Stärke, dafs 1000 Gran der Lösung genügten um 5 Gran Eisen zu Eisenoxyd zu oxydiren. Um Eisenoxydul zu Eisenoxyd zu oxydiren braucht man auf 2 Aeq. Eisen 1 Aeq. Sauerstoff 56 : 8 = 5 : 0·714. Bei Zusatz von salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure zu

übermangans. Kali wird dieselbe zu Salpetersäure oxydirt. 0·714 Gran Sauerstoff würden folgende Menge salpetrige Säure repräsentiren : Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure.

$$\underbrace{16}_{2\text{ Aeq. O}} : \underbrace{38}_{NO_3} = \underbrace{0{\cdot}714}_{O} : \underbrace{1{\cdot}70}_{NO_3}.$$

Der Versuch wird wie folgt ausgeführt : 100 bis 160 Gran der zu prüfenden Säure werden in ein Becherglas von sechs Unzen Inhalt gewogen, dazu läſst man so lange übermangans. Kalilösung zuflieſsen, bis dieselbe nicht mehr entfärbt wird, und liest die Menge der verbrauchten Lösung ab. Im Anfang der Operation muſs Sorge getragen werden, daſs die Säure nicht mit der Lösung geschüttelt werde und etwas der Uebermangansäurelösung auf der Schwefelsäure schwimmend erhalten werde, weil sonst leicht etwas salpetrige Säure der Oxydation entgehen könnte. Die Resultate dieser Methode sind völlig constant. Aus einem Grund, den sich Crowder bis jetzt nicht erklären kann, sind die nach dieser Methode gewonnenen Resultate ein Dritttheil niedriger, als die mit der Harnstoffmethode erhaltenen. Bei welcher Methode der Weg der Berechnung ungenau ist, konnte bis jetzt nicht entschieden werden; aber wenn Schwefelsäure von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure genommen wird, so stimmen die Resultate nach beiden Methoden überein.

G. E. Davis (1) theilt Seine Beobachtungen bezüglich der Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure vermittels Chlorkalk und vermittels Kaliumpermanganat mit. Derselbe stellt die Resultate erneuter Versuche in Aussicht.

E. Reichardt (2) vergleicht die Empfindlichkeit des schwefels. Anilins und des Brucins zur Nachweisung der Salpetersäure und findet, daſs Anilin auf eine Lösung von Nachweis der Salpetersäure.

(1) Chem. News 24, 257. — (2) Arch. Pharm. [2] 145, 108.

1 Th. Salpeter in 1000 Th. Wasser nicht mehr reagirt, während Brucin mit einer Lösung von 1 Th. Salpeter in 100000 Th. Wasser die Reaction noch deutlich erkennen liefs, wenn zu $^1/_2$ Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit 1 bis 2 Tropfen Brucinlösung gesetzt und nun allmälig aus einer Pipette mehrere Tropfen concentrirte Schwefelsäure zugefügt wurden. Chlorsäure reagirt ähnlich, nur verschwindet die Färbung viel früher.

Salpetersäurebestimmung.

H. Hager (1) wandelt die Salpetersäure zur Bestimmung mit Kalilauge und Zink in Ammoniak um. Die zu analysirende Substanz, die frei von Ammoniaksalzen sein mufs, wird mit ungefähr 8 g Kalihydrat, 3 g Eisenfeile und 6 bis 8 g Zinkstaub gemischt. Die Mischung wird in einem Kolben ausgeführt, der etwa 50 cbcm fafst und mit einem mit titrirter Schwefelsäure versehenen Gefäfs verbunden ist. Durch den den Kolben schliefsenden Pfropfen geht ein kleiner Scheidetrichter, der Alkohol enthält. Sind die festen Substanzen gemischt, so läfst man Alkohol zufliefsen, worauf die Reaction sofort eintritt; sobald dieselbe sich verlangsamt, wird erwärmt. Ist die Reaction beendet, so läfst man noch Alkohol nachfliefsen und destillirt einen Theil ab. Schliefslich wird die Schwefelsäure titrirt.

Salpeterprüfung

A. Wagner (2) benutzt zur technischen Untersuchung von Salpetersorten deren oxydirende Wirkung auf Chromoxyd. 0·3 bis 0·4 g des zu prüfenden Salpeters werden mit 3 g Chromoxyd und 1 g Natriumcarbonat in einer Röhre zusammen erhitzt, aus der die Luft vor dem Glühen durch einen Kohlensäurestrom entfernt wurde. Während des Glühens wird ein langsamer Strom Kohlensäure durchgeleitet, um das auftretende Stickoxyd zu verjagen. Acht bis zehn Minuten langes Glühen ist genügend. Nach dem

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 334; Bull. soc. chim. [2] **16**, 91. — (2) Dingl. pol. J. **200**, 120; **201**, 423; Zeitschr. Chem. 1871, 473.

Erkalten wird die zusammengesinterte Masse in Wasser gelöst, die entstandene Chromsäure durch Quecksilberoxydulnitrat gefällt und das gehörig nach Rose's Vorschrift gewaschene Quecksilberoxydulchromat geglüht und das zurückbleibende Chromoxyd gewogen. 1 Gewth. Chromoxyd entsprechen 0·7068 Gewth. Salpetersäure.

Nach Controlversuchen von M. Märcker (1) liefert die Ammoniakbestimmungsmethode durch Kochen mit gebrannter Magnesia und Auffangen des ausgetriebenen Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure auch bei Gegenwart von Phosphaten zuverlässige Resultate. Die Zweifel an der Brauchbarkeit der Methode bei Gegenwart von Phosphaten waren veranlaſst worden durch eine Bemerkung Liebig's (2), wonach die von Pasteur angewandte Ammoniakbestimmungsmethode mit gebrannter Magnesia in gegohrenen Flüssigkeiten in Folge der Bildung von phosphors. Ammoniak-Magnesia einen zu geringen Ammoniakgehalt ergeben habe. Ammoniakbestimmung vermittelst Magnesia.

J. Dalmon (3) führt die Dusart'sche (4) Phosphorreaction folgendermaſsen aus. Er läſst den Wasserstoffstrom durch die phosphorhaltigen organischen Massen streichen und entzündet das Gas an einer rechtwinkelig gebogenen ausgezogenen Glasröhre. Schiebt man über die Flamme eine hinlänglich lange aber enge Glasröhre, so zieht sich erstere zusammen und erscheint ihrer ganzen Ausdehnung nach grün. In Folge der kleinen Detonationen, durch welche die Luftsäule in der Röhre in Schwingungen geräth, bilden sich phosphorescirende Lichtwellen. Beim weiteren Niedersenken der Röhre wird die Flamme mehr und mehr zusammengedrückt, wobei sie sich dunkelblau färbt. Zieht man in diesem Moment die Glasröhre langsam zurück, so Phosphorerkennung.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 277. — (2) In der im Jahresber. f. 1870, 898 angeführten Abhandlung; vgl. daselbst S. 891 die betreffende kurze Notiz. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 182 aus J. de Chimie médicale 1870, Mars, 128. — (4) Jahresber. f. 1856, 724.

Phosphorerkennung.

bildet sich oft, sobald sie die Flamme schneidet, ein prachtvoll smaragdgrüner Flammenring, welcher die Röhre mit gröfserer oder geringerer Geschwindigkeit durchläuft. Hat man die Röhre innen mit etwas Wasser befeuchtet, so giebt dieses mit salpeters. Silberoxyd einen braunen, bald schwarz werdenden Niederschlag von Silber und Phosphorsilber. — C. Neubauer (1) bestätigt diese Angaben und fügt hinzu, dafs der entweichende phosphorhaltige Wasserstoff unangezündet in einem dunklen Raum das schönste Phosphoresciren zeigt, eine Erscheinung, die an sich schon, ebenso wie bei dem Mitscherlich'schen (2) Versuch, die Gegenwart des Phosphors beweist.

H. Hager (3) beschreibt eine besondere Vorrichtung zur Ausführung des Mitscherlich'schen (4) Versuchs. Nach Demselben kann man die phosphorhaltige Substanz statt des Wassers mit Weingeist übergiefsen und je nach Bedürfnifs zur Entfernung alkalischer Schwefelverbindungen einige Tropfen Eisenvitriol- oder Eisenchloridlösung zufügen vor dem Zusatz von Schwefelsäure. Beim Destilliren leuchtet dann der Phosphordampf zwar nicht, aber wird das weingeistige, in gut verstopften Gläsern monatelang haltbare, Destillat in wenigen Tropfen zu Wasser gemischt, so leuchtet dieses im Finstern beim Schütteln mit Luft.

Nachweis von Phosphor im Brod.

L. Enders (5) benutzte zur Nachweisung von Phosphor in Brod statt eines gläsernen Kühlapparates ein gewöhnliches Chlorcalciumrohr mit langer Spitze, die Er in wenig destillirtes Wasser tauchen liefs. Er konnte in der Röhre das Leuchten der Dämpfe sehr schön und deutlich beobachten.

Phosphorbestimmung in Roheisen, Stahl und Stabeisen.

F. Kessler (6) theilt eine Bestimmung des Phosphors in Roheisen, Stahl und Stabeisen mit. Er fällt das Eisen

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 182. — (2) Jahresber. f. 1855, 779. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 254 aus Pharm. Centralh. 1870, 465. — (4) Jahresber. f. 1855, 779. — (5) Arch. Pharm. [2] **147**, 263. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 11; Dingl. pol. J. **199**, 220; Chem. News **23**, 76.

und die dasselbe begleitenden Metalle in saurer Lösung mit Ferrocyankalium und macht den Phosphor so der weiteren Bestimmung zugänglich. Derselbe wiegt zur Bestimmung 5·6 g Substanz ab, löst in Salpetersäure, verdampft zur Trockne, glüht, löst in Salzsäure, reducirt mit Schwefelwasserstoff, versetzt mit 42 g Ferrocyankalium und verdünnt nun das Ganze auf 518 cc (18 cc beträgt das Volum des Niederschlags, deshalb verdünnt Er auf 518 cc, statt nur auf 500). 250 cc des Filtrats mit Magnesiumsulfat und Ammoniak versetzt geben rohes Magnesiumammoniumphosphat, welches mittelst Lösen in Salpetersäure, Filtriren, Fällen durch Ammoniak zu reinigen und durch Glühen in Pyrophosphat zu verwandeln ist. 1 dcg des letzteren entspricht 1 Proc. Phosphor im Eisen. Phosphorbestimmung in Roheisen, Stahl und Stabeisen.

Bezüglich anderweitiger Bestimmung des Phosphors im Eisen vgl. diesen Bericht S. 881.

R. Fresenius, C. Neubauer und E. Luck (1) veröffentlichen das in Folge einer Zuschrift mehrerer Düngerfabriken ausgearbeitete Gutachten. Es lag der Aufforderung die Absicht zu Grunde, den Unannehmlichkeiten vorzubeugen, welche den Düngerfabriken daraus erwachsen, dafs die Analysen der meisten landwirthschaftlichen Versuchsstationen untereinander nicht übereinstimmen, weil die Methoden der Phosphorsäurebestimmungen, die in den verschiedenen Stationen Anwendung finden, nicht gleichwerthig sind. 1) Die Methode der *Phosphorsäurebestimmung* im Allgemeinen : Unter den gewichtsanalytischen Methoden steht die Molybdänmethode oben an; sie liefert in allen Fällen wissenschaftlich genaue Resultate. Die Wismuthmethode von Chancel (2), später von Birnbaum und Chojnacki (3) modificirt, liefert zwar ein gutes Resultat, wenn die Phosphorsäure nur an Alkalien oder alkalische Analyse der phosphorsäurehaltigen Dünger.

(1) Chem. Centr. 1871, 474; Zeitschr. anal. Chem. 1871, 133. — (2) Jahresber. f. 1860, 622. — (3) Jahresber. f. 1870, 963.

Analyse der phosphorsäurehaltigen Dünger.

Erden gebunden ist, dagegen ein viel weniger gutes, wenn gleichzeitig Eisenoxyd und Thonerde vorkommen. Dasselbe gilt von der Uranmethode. Denselben störenden Einfluſs üben das Eisenoxyd und die Thonerde auch bei allen anderen Methoden, welche zur Phosphorsäurebestimmung vorgeschlagen sind. Was das Verfahren anbetrifft, die Phosphorsäure aus salzsaurer Lösung nach Zusatz von Weinsäure oder Citronensäure und Uebersättigen mit Ammoniak durch Magnesiamixtur auszufällen, so fallen auch hier die Resultate nicht ganz befriedigend aus, weil mit der phosphorsauren Ammoniakmagnesia leicht basisch weinsaure und citronensaure Magnesia mitfällt und weil geringe Mengen phosphorsaure Ammoniakmagnesia in der viel weinsaures oder citronensaures Ammon enthaltenden Flüssigkeit gelöst bleiben. Die maaſsanalytischen Methoden beruhen alle auf der Anwendung von essigsaurem Uranoxyd. Richtig verläuft die Titration nur dann, wenn die Phosphorsäure an Alkalien und Magnesia gebunden ist, dagegen bringt die Anwesenheit von Eisenoxyd, Thonerde, Kalk Schwierigkeiten mit sich, die zu ihrer Ueberwindung besondere Modificationen des Verfahrens erheischen. Bei Anwesenheit von Eisenoxyd und Thonerde kann man dieselben entweder zuerst mit einer äquivalenten Menge Phosphorsäure durch überschüssiges essigsaures Natron abscheiden, oder durch Zusatz von Citronensäure das Niederfallen des phosphorsauren Eisenoxyds verhindern. Letzteres wird erreicht, wenn der Zusatz ein genügender ist, allein die Citronensäure übt störende Wirkungen aus. Ist sie an Ammon gebunden, so wirkt sie lösend auf das den Endpunkt der Reaction anzeigende Ferrocyanuran, demnach wird mehr Uranlösung gebraucht, als der Phosphorsäure entspricht; ist sie im freien Zustande vorhanden, so wirkt sie lösend auf das phosphorsaure Uranoxyd und läſst die Ferrocyanreaction daher schon eintreten, ehe wirklich schon essigsaures Uranoxyd im Ueberschuſs vorhanden ist. Ist freie Citronensäure neben citronensaurem Ammon vorhanden,

so werden beide Wirkungen sich zum Theil aufheben können und das Resultat ein scheinbar richtiges werden. Was den Einflufs des Kalks anbetrifft, so erhält man immer, wenn man nach dem Ausfällen des phosphorsauren Eisenoxyds durch Natron und Essigsäure die filtrirte Flüssigkeit erwärmt, noch einen Niederschlag, der aus phosphorsaurem Kalk besteht. Diese Erscheinung tritt auch ein, wenn man mittelst Uran eine kalkhaltige Phosphorsäurelösung titrirt und zwar in um so höherem Grade, je länger die Titration dauert. Es entgeht alsdann der abgeschiedene phosphorsaure Kalk der Zersetzung mit essigsaurem Uranoxyd, so dafs man zu wenig Phosphorsäure findet. Hieraus folgt, dafs von allen Verfahrungsarten nur die Molybdänmethode eine ganz allgemeine Anwendung finden kann und völlig genaue Resultate liefert; alle anderen Methoden, sowohl gewichtsanalytische als maafsanalytische, werden bei Gegenwart von Eisenoxyd oder Thonerde entweder ungenau oder umständlich. Die Verf. geben auf Grund ihrer Erfahrungen folgende Vorschriften zur Analyse des Phosphorits, die für die Bedürfnisse des Handels vollkommen ausreichend sind. Man zerreibe den Phosphorit fein und wäge 5 g ab. Dann messe man 110 cc 5 proc. Schwefelsäure ab und zerreibe den Phosphorit mit etwa 10 und nach fünf Minuten mit weiteren 10 cc dieser Säure, bis das Ganze einen dicklichen zarten Brei darstellt. Diesen verdünne man mit Wasser, lasse etwas absitzen, giefse die Flüssigkeit mit den suspendirten Theilen in einen Viertelliterkolben, zerreibe die im Mörser befindlichen gröberen Theile nochmals zuerst für sich, dann mit verdünnter Säure, bis zuletzt alles Pulver in dieser Weise aus dem Mörser in das Kölbchen geschlämmt ist. Man giefst den Rest mit 110 cc verdünnter Schwefelsäure noch zu und läfst unter Zusatz von noch etwa 80 cc Wasser unter öfterem Umschwenken vier Stunden und länger stehen. Nach jedem Umschwenken spritzt man das an den Wänden Hängengebliebene mit etwas Wasser ab. Danach fülle

Analyse der phosphorsäurehaltigen Dünger.

Analyse der phosphorsäurehaltigen Dünger.

man den Kolben bis zur Marke von 250 cc mit Wasser auf, schüttele gut und filtrire durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben. Man nehme von dem Filtrat 100 cc, lasse sie in einen Meſskolben, der 200 cc faſst, flieſsen, setze Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction, darauf Essigsäure zu, bis man keine weitere Verringerung der Trübung wahrnimmt, verdünne mit Wasser bis zu 200 cc, schüttele gut und lasse ohne zu erwärmen absetzen. Man filtrire durch ein kleines trockenes Filter von bekanntem Aschengehalt in ein trockenes Kölbchen und stelle das Filtrat unter der Bezeichnung halbstarke Lösung bei Seite. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, so lange das Durchlaufende sauer reagirt, das Waschwasser wird aber nicht mit jenem Filtrat vermengt. Man braucht nun eine Uranlösung (bereitet nach Fres. quant. Analyse, 5. Auflage, 339), welche man mit einer Lösung von krystallisirtem phosphorsaurem Natron derart titrirt, daſs man von jener 25 cc abmiſst und so lange von dieser zusetzt, bis ein herausgenommener Tropfen auf einem weiſsen Porcellanteller mit einigen Körnchen feingepulvertem Blutlaugensalz zusammengebracht eben gerade aufhört, eine röthliche Färbung zu erzeugen. (Während des Titrirens steht das Becherglas in einem Wasserbade mit kochendem Wasser.) In derselben Weise werden nun 25 cc Uranlösung mit der zurückgestellten halbstarken Lösung austitrirt, woraus sich der Gehalt an Phosphorsäure ergiebt. (Man titrirt nicht wie gewöhnlich die Phosphorsäurelösung mit Uranoxyd, sondern umgekehrt, weil man den oben erwähnten nachtheiligen Einfluſs des Kalkes vermeiden will.) Nach den so erhaltenen Resultaten läſst sich nun der Gehalt des angewendeten Phosphorits an Phosphorsäure berechnen. Allein man muſs noch eine Correction anbringen, weil der bei der Anwendung des Graham'schen Lösungsmittels (5 proc. Schwefelsäure) entstandene Gyps, sowie etwas Gangart ungelöst in der Flüssigkeit suspendirt sind. Die Verf. sind auf Grund ihrer Erfahrungen zu der An-

nahme gelangt, daſs man unter den angegebenen Verhältnissen das Volum dieses Niederschlags auf etwa 3 cc annehmen darf, so daſs man eine Correction in der Rechnung beinahe vermeiden kann, wenn man die Marke an dem Viertelliterkolben bei 253 cc anbringt. Die Verf. geben nun noch specielle Angaben zur Ausführung der Phosphorbestimmung in Superphosphaten, je nach der Art der gestellten Aufgabe, unter Berücksichtigung auch der Bestimmung der s. g. zurückgegangenen Phosphorsäure in denselben. a) Bestimmung der löslichen Phosphorsäure. In diesem Falle verfährt man nach der von Fresenius (1) angegebenen Behandlungsweise und es können dann je 100 cc der Lösung entweder nach der Molybdänmethode oder nach der bei der Phosphoritanalyse beschriebenen Uranmethode untersucht werden. In letzterem Falle wende man jedoch, um die in der Auslaugeflüssigkeit nach und nach entstehende Trübung aufzulösen, verdünnte Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen an. b) Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure. $\alpha$) Direct. Man lauge 2 g Superphosphat mit kaltem Wasser aus, breite das Filter auf einer Glasplatte aus, spüle dann die Lösung von citronensaurem Ammon in einen Porcellanmörser, gieſse die Flüssigkeit in ein Kölbchen, zerreibe den Rückstand zu einem höchst feinen Brei, bringe ihn mit dem Rest des citronensauren Ammons in das Kölbchen, lasse unter Schütteln bei 30 bis 40° eine halbe Stunde stehen, filtrire, wasche zwei bis dreimal in der Mischung von gleichen Theilen Wasser und citronensaurem Ammon von 1·09 spec. Gew. aus, verdampfe die Flüssigkeit nebst Waschwasser in einer Platinschale, erhitze den trockenen Rückstand nach und nach und äschere zuletzt ein, wobei man, wenn nöthig, kleine Mengen Salpeter zusetzt. Nach dem Erkalten übergieſse man mit wenig Wasser, erwärme im

Analyse der phosphorsäurehaltigen Dünger.

(1) Jahresber. f. 1867, 885.

Analyse der phosphorsäurehaltigen Dünger.

Wasserbade, spüle in ein Abdampfschälchen, behandle den kleinen Rest von phosphorsaurem Kalk, der noch in der Schale hängt, mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure, je nachdem man nach der Molybdän- oder nach der Uranmethode bestimmen will. Wenn letzteres der Fall ist, verfahre man genau wie folgt: Zu der in der Porcellanschale befindlichen Wasserlösung des Glührückstandes spritze man zunächst den Rest aus der Platinschale, wenn nöthig unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, bringe in die Abdampfschale so viel verdünnte Schwefelsäure bis die Flüssigkeit nicht mehr aufbraust und stark sauer reagirt, verdampfe nun zur Trockne, zerreibe den Rückstand mit 40 cc 5 proc. Schwefelsäure höchst fein, bringe ihn in ein Kölbchen, das bis zur Marke 100 cc faſst, digerire nach Zusatz von 40 cc Wasser unter öfterem Umschwenken etwa vier Stunden lang, fülle bis zur Marke mit Wasser auf und filtrire in ein trockenes Kölbchen ab. Von dem Filtrat nimmt man 75 cc, verfährt wie bei der Analyse des Phosphorits vorgeschrieben, indem man das phosphorsaure Eisenoxyd abscheidet, das Volum der Flüssigkeit auf 150 cc bringt, und nach dem Filtriren zur Titrirung von 25 cc Uran verwendet. Sollte die in der Flüssigkeit enthaltene zurückgegangene Phosphorsäure zur Titrirung der 25 cc nicht ausreichen, so vollende man die Titrirung mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron von bekanntem Gehalte und ziehe dann die derselben entsprechende Phosphorsäure von der Phosphorsäure ab, welche durch 25 cc Uranlösung repräsentirt wird. Diese directe Methode hat den Uebelstand, daſs das Eindampfen und Einäschern der 100 cc citronensaures Ammon enthaltenden Flüssigkeit eine mühevolle und zeitraubende Arbeit ist. *β*) Indirect. Man wäge zweimal 2 g Superphosphat ab und lauge jede Portion wie vorgeschrieben mit Wasser aus. In dem einen Rückstand bestimme man die unaufgeschlossene und zurückgegangene Phosphorsäure zusammen, den andern behandle man zur Entfernung der

zurückgegangenen Phosphorsäure wie vorher angegeben mit citronensaurem Ammon und bestimme in dem Rückstand von dieser Behandlung, nach dem Glühen desselben mit etwas kohlensaurem Natron die Phosphorsäure, wie bei der Phosphoritanalyse angegeben. So erhält man durch Differenz die zurückgegangene, gleichzeitig aber auch die unaufgeschlossene. γ) Gemeinsame Bestimmung der löslichen und zurückgegangenen Phosphorsäure. Diese bietet ganz ähnliche Unannehmlichkeiten, wie die directe Bestimmung der zurückgegangenen Säure, und daher wird man auch am besten thun, die indirecte Bestimmungsmethode anzuwenden. Man bestimmt zuerst die Gesammtphosphorsäure, laugt dann mit citronensaurem Ammon aus und bestimmt die unaufgeschlossene, wodurch man aus der Differenz das gewünschte Resultat erhält.

Phosphorsäurebestimmung in Superphosphaten.

Nach R. Warington (1) giebt das Erschöpfen der Superphosphate mit heifsem Wasser mehr oder weniger lösliche Phosphate, je nach Umständen, als das Erschöpfen mit kaltem Wasser. Enthalten die Superphosphate lösliche Thonerdeverbindungen, so werden sich weniger lösliche Phosphate ergeben, wenn sie mit Wasser gekocht werden, als wenn das Erschöpfen mit kaltem Wasser geschieht und zwar ist der Unterschied sehr bedeutend. Wird eine kalte Lösung von Superphosphat mit Alaun oder einem anderen löslichen Thonerdesalz behandelt, so bleibt die Flüssigkeit klar, wird jedoch gekocht, so entsteht ein beträchtlicher Niederschlag von Thonerdephosphat, der sich beim Erkalten wieder löst, wenn derselbe nicht zu grofs war. Es scheint danach, als ob Schwefelsäure und Phosphorsäure ihre Affinität zur Thonerde je nach der Temperatur wechselten, dafs also in der Kälte die Affinität der Schwefelsäure zur Thonerde, in der Hitze die der Phosphorsäure gröfser wäre. Die meisten kalt bereiteten Lösungen der Super-

(1) Chem. News 28, 205.

Phosphorsäurebestimmung in Superphosphaten.

phosphate werden Spuren von Thonerde ergeben, auf welche Art die Superphosphate auch dargestellt worden sind. Die Reaction der Eisensalze auf Superphosphatlösungen ist gänzlich verschieden. Lösliche Eisensalze geben sogleich in der Kälte einen Niederschlag und werden folglich nie, aufser in Spuren, in den Superphosphatlösungen gefunden werden. Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dafs die Superphosphate immer kalt ausgezogen werden müssen. Die gröfste Menge Phosphorsäure scheint gelöst zu werden, wenn nach völligem Erschöpfen mit kaltem Wasser der Rückstand gekocht wird. Die beste Methode, die löslichen Phosphate auszuziehen, ist nach Verf. folgende: 10 g sorgfältig gemischter Probe werden in einer Reibschale mit Wasser befeuchtet und mit dem Pistill fein zerrieben, hierauf mehr Wasser zugegeben und das Ganze gut gerührt, dann die Flüssigkeit sammt dem feinen Pulver in eine Flasche gegossen. Der Rückstand wird wieder zerrieben und mit Wasser angerührt und so fortgefahren, bis Lösung und feines Pulver sich in der Flasche befinden, dann wird die Flasche während drei Stunden öfters geschüttelt. Wurde ein Liter Wasser zum Erschöpfen gebraucht, so entsprechen 100 cc dieser Lösung einem Gramm Superphosphat. Die Bestimmung der Phosphorsäure in der wässerigen Lösung geschieht nach verschiedenen Methoden. Die gewöhnlichste ist, die Phosphorsäure mit Ammoniak als Calciumtriphosphat zu fällen, entweder mit oder ohne Zusatz von Chlorcalcium, je nach der in der Flüssigkeit enthaltenen Kalkmenge. Andere gewöhnlich angewandte Methoden sind die Fällung mit Magnesia oder mit Uran. Die Fällung mit Uranacetat kann nicht benutzt werden, wenn Thonerde in irgend wesentlicher Menge vorhanden ist, aufser das Thonerdephosphat werde zuerst mit essigsaurem Ammoniak zersetzt und getrennt bestimmt. Die Uranmethode ist sehr gut bei Bestimmung des Gewichts, volumetrisch ist sie etwas weniger genau. Die Magnesiamethode ist unter allen Umständen vortheilhaft

und verdient grofses Zutrauen. Die Lösung der Superphosphate wird mit einem Ueberschufs von oxalsaurem Ammoniak behandelt, der oxalsaure Kalk abfiltrirt und das Filtrat mit Citronensäure, Ammoniak und Magnesiamixtur behandelt. Die gewöhnliche Methode der Bestimmung als Tricalciumphosphat ist für technische Proben genau genug, wenn richtig verfahren wird. Wenn bei Ueberschufs von Kalk die Lösung mit einem wesentlichen Ueberschufs von Ammoniak gefällt wird, so erhält man Tricalciumphosphat, welches wesentlich mehr Kalk enthält, als es sollte und das Resultat wird stets zu hoch. Dieser Fehler wird beseitigt, sobald man den Niederschlag wieder löst und nochmals fällt, jedoch kann derselbe gleich anfangs vermieden werden, wenn man nur so viel Ammoniak zusetzt, dafs rothes Lackmuspapier eben gebläut wird. Ein Fehler verschiedener Art entsteht durch das zu lange Waschen des Calciumtriphosphats, um dasselbe von den Sulfaten zu befreien. Die letzten Waschwasser enthalten dann etwas Kalk. Folgende Resultate wurden bei der Analyse zweier Superphosphate nach den besprochenen Methoden erhalten:

Phosphorsäurebestimmung in Superphosphaten.

| | Als Calciumphosphat | Als Magnesiumphosphat | Als Uranphosphat |
|---|---|---|---|
| I. | 24·65, 24·55 | 24·19 | 24·90 |
| II. | 17·3 | 16·82 | 16·50. |

Die Bestimmungen der unlöslichen Phosphate in den Superphosphaten sind gewöhnlich unrichtiger, als die der löslichen; die Resultate sind gewöhnlich zu hoch. Nach Warington wird das Superphosphat, welches aus gleichen Gewichten Cambridge-Coprolith und Schwefelsäure bereitet wurde, immer 32 Proc. Phosphate als Tricalciumphosphat berechnet enthalten und alle Salpeter erzeugenden Stoffe werden die Procentmenge der Phosphate vermindern. Der wissenschaftliche Chemiker findet dann nicht selten 40 Proc. Der Grund dieses Irrthums liegt darin, dafs weniger Mühe auf die Bestimmung der unlöslichen als auf die Bestimmung der löslichen Phosphate angewandt wird; die in Wasser

Phosphorsäurebestimmung in Superphosphaten.

unlöslichen Phosphate werden einfach in Säure gelöst und mit einem Ueberschuſs von Ammoniak gefällt, ohne sich um die Reinheit des Niederschlags zu bekümmern. Am zweckmäſsigsten ist es, zuerst die löslichen und die unlöslichen Phosphate zusammen zu bestimmen und darauf die löslichen allein und dieselben von den Gesammtphosphaten abzuziehen. Wenn die Superphosphate nicht mit Eisen oder Thonerde enthaltendem Material dargestellt wurden, wird die Fällung der salzsauren Phosphatlösung mit einer begrenzten Menge Ammoniak ziemlich genaue Resultate geben, in allen anderen Fällen muſs die salzsaure Lösung so genau als möglich, ohne daſs ein Niederschlag entsteht, neutralisirt, dann mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und die filtrirte Lösung mit Citronensäure und Magnesiamixtur gefällt werden.

Nach A. E. Davies (1) ist der einzige Weg, um bei der Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten richtige und übereinstimmende Resultate zu erhalten der, die Phosphorsäure getrennt vom Kalk zu bestimmen. Zu dem Ende fällt Derselbe die Phosphate zuerst mit Ammoniak, löst dieselben in Essigsäure, fällt den Kalk mit Oxalsäure und bestimmt im Filtrat die Phosphorsäure als phosphorsaure Magnesia.

Phosphorsäurebestimmung.

C. E. Munroe (2) ist es gelungen, der Rose'schen Methode der Phosphorsäurebestimmung eine wesentliche Verbesserung beizufügen. Man löst das Phosphat in möglichst wenig Salpetersäure, fällt heiſs mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, versetzt dann die Lösung mit etwas salpetersaurem Quecksilberoxyd und fügt reines Natronhydrat zu bis eben ein bleibender rother Niederschlag entsteht. In dem Filtrat findet man jetzt mit Molybdän-

(1) Chem. News **23**, 220; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 360. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 280 (Corresp.); Ann. Chem. Pharm. **159**, 276; Sill. Am. J. [3] **1**, 329; Chem. News **24**, 18, 31 (vgl. 33), 167; Bull. soc. chim. [2] **16**, 90.

säurelösung keine Spur Phosphorsäure. Man trocknet den Niederschlag, der aus phosphorsaurem Quecksilberoxydul mit wenig freiem Quecksilberoxyd besteht, trennt denselben sorgfältig vom Filter, mischt in einem Porcellantiegel innig mit einer gewogenen Menge Kupferoxyd, legt das Filter auf das Oxyd und glüht das Ganze. Danach wird mit ein paar Tropfen Salpetersäure befeuchtet und ganz gelinde bis zum constanten Gewicht geglüht. Was Tiegel und Kupferoxyd an Gewicht zugenommen haben ist Phosphorsäure. Auf diese Weise läfst sich die Phosphorsäure von allen Basen aufser von Eisenoxyd und Uranoxyd trennen. Die Trennung von Thonerde ist vollkommen und die Resultate sehr befriedigend. Phosphorsäurebestimmung.

Nach A. Adriaansz (1) wird die Abscheidung der Phosphorsäure aus ihren Lösungen mit salpeters. Wismuthoxyd nach Chancel (2) in hohem Grade beeinträchtig durch gröfsere Mengen von Thonerde, namentlich aber von Eisenoxyd.

Nach J. König (3) können Ammonsalze, wenn sie in grofser Menge vorhanden sind, die Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure mehr oder minder beeinträchtigen. Am nachtheiligsten wirken in dieser Hinsicht oxals. und citronens. Ammon. Bei einem Ueberschufs an diesen Salzen wird die Phosphorsäure entweder gar nicht oder nur theilweise durch Molybdänsäure niedergeschlagen. Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure.

E. Richters (4) macht darauf aufmerksam, dafs aufser gröfseren Mengen freier Salzsäure auch gewisse Salze der Fällung der Phosphorsäure durch molybdäns. Ammon entgegen wirken können. Dagegen begünstigt die Gegenwart von *salpeters. Ammon* die Bildung des Niederschlags aufserordentlich und empfiehlt sich dieses Salz auch zum Auswaschen des phosphormolybdäns. Ammons. — Richters

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 478 aus Arch. néerland. **5**. — (2) Jahresber. f. 1860, 622. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 305. — (4) Dingl. pol. J. **199**, 183; Zeitschr. anal. Chem. 1871, 469.

fügt einige Bemerkungen bezüglich des gelben *Kiesel-Molybdänsäureniederschlags* bei.

Phosphorsäuretitrirung mittelst Uranlösung.

W. Jani (1) stellte Versuche an, um zu entscheiden, von welchem Einfluſs essigsaures Natron und Ammoniak, salpetersaures Ammoniak und Chlorammonium auf die Reaction mit Blutlaugensalz bei der Titration von Phosphorsäure mit Uran sei, da bekanntlich öfter eine Verzögerung der Bildung von Ferrocyanuran auftritt. Da Jani die essigsauren Salze aus titrirtem Natron und Ammoniak durch Neutralisiren mit Essigsäure darstellte, so schien es Ihm unerläſslich, erst zu untersuchen, ob freie Essigsäure an und für sich nicht schon störend auf die Titration wirke. Die Versuche zeigten, daſs gröſsere Quantitäten freier Essigsäure schädlich wirken, indem sie geringe Mengen von phosphorsaurem Uranoxyd zu lösen vermögen; geringe Quantitäten beeinträchtigen das Resultat nicht wesentlich. Was den Einfluſs des Chlorammoniums und salpetersauren Ammoniaks anbelangt, so stören dieselben den Verlauf des Titrirverfahrens in keiner Weise, dagegen wohl essigsaure Salze, wenn dieselben in erheblicher Menge zugegen sind. Da die durch deren Gegenwart hervorgebrachten Fehler in entgegengesetzter Richtung der durch die freie Essigsäure verursachten Fehler liegen, so ist der Fall denkbar, daſs trotzdem unter gewissen Verhältnissen, wie sie wohl meist unter Beobachtung stets derselben Verfahrungsweise bei Titrirung von Superphosphaten mit wenig freier Säure auftreten dürften, vollkommen richtige Resultate erhalten werden können. Ein Vortheil würde es aber jedenfalls sein, wenn man unter allen Umständen den Einfluſs jener störenden Verbindungen auf fast 0 reduciren könnte. Dieſs wird nach Jani erreicht, wenn man die Anwendung der essigsauren Salze als solche zur Abstumpfung der freien Säure ganz fallen läſst, statt derselben Ammoniak oder

(1) Chem. Centr. 1871, 329.

Natron mittelst einer Pipette bis zur Erzeugung einer deutlich alkalischen Reaction zusetzt und dann mit ein paar Tropfen Essigsäure schwach ansäuert. Bei Gegenwart von Kalksalzen, z. B. in aufgeschlossenen Düngemitteln, kennzeichnet sich der Punkt, wo man mit dem Zusatz des Alkali's aufhören soll, sehr deutlich durch Entstehung eines Niederschlags von basisch-phosphorsaurem Kalk. Im Anschlufs an diese Untersuchungen hat Jani festzustellen gesucht, ob bei Gegenwart von phosphorsaurem Eisenoxyd oder von phosphorsaurer Thonerde ein Theil der Phosphorsäure aus dem Niederschlage mit zur Bestimmnng durch Uran gelange. Es zeigte sich bei phosphorsaurem Eisenoxyd, dafs allerdings eine Lösung in geringem Mafse stattfand. Da jedoch nach längerem Kochen ein Plus an Phosphorsäure erst bei Gegenwart gröfserer Mengen von Eisenoxyd sich bemerkbar machte, so wird in den meisten Fällen der Fehler, den man begeht, sehr unbedeutend sein, wenn man die Phosphorsäure des phosphorsauren Eisenoxyds als unlöslich bei der Titration betrachtet. Anders gestaltet sich die Sache bei der phosphorsauren Thonerde. Es gelingt da stets, selbst stark auftretende Uranreactionen durch Kochen wieder verschwinden zu lassen, so dafs wieder cubikcentimeterweise im Zusatz des Urans fortgefahren werden kann.

Phosphorsäuretitrirung mittelst Uranlösung.

E. W. Parnell (1) weist die Unlöslichkeit der phosphorsauren Ammoniakmagnesia in ammoniakalischer, einen Ueberschufs von Magnesia enthaltender Flüssigkeit nach. Wird also bei Fällungen ein Ueberschufs von Magnesia angewandt, so ist auf die Löslichkeit des Niederschlags nicht Rücksicht zu nehmen. Auch überschüssiges Natriumphosphat wirkt in ammoniakalischer Flüssigkeit wie Magnesia. Die Fällung soll in verdünnter heifser ammo-

Fällung der phosphors. Ammoniak-Magnesia.

(1) Chem. News 23, 145; Bull. soc. chim. [2] 16, 90; Chem. Centr. 1871, 361.

niakalischer Lösung ausgeführt werden, indem dann der Niederschlag frei von mitgerissener Magnesia ist.

Unterscheidung von phosphors. und arsens. Ammoniak-Magnesia.

A. H. Allen (1) bemerkt, es sei unnöthig, die phosphorsaure oder arsensaure Ammoniakmagnesia zur Unterscheidung von einander durch Silbernitrat vorher in Essigsäure zu lösen, die gelbe Farbe des phosphorsauren und die braune des arsensauren Silberoxyds erscheine auch, wenn man die trockenen Salze mit Silbernitrat übergieſse. Auf diese Weise sei die Reaction schärfer, als wenn die Salze in Lösung seien. Die Niederschläge sind vor der Reaction durch Waschen vom Ammoniak zu befreien, indem sonst ein Irrthum entstehen könne durch Fällung von Silberoxyd. Essigsäure löst sowohl phosphorsaures als arsensaures Silberoxyd, letzteres schwerer als ersteres. Wenn Essigsäure vorsichtig zu einer Mischung dieser beiden Salze gesetzt wird, so löst sich das phosphorsaure Silber zuerst und die braune Farbe des arsensauren Silberoxyds tritt dann hervor. Wenn nach Zusatz einer mäſsigen Menge Essigsäure die Flüssigkeit filtrirt wird, so kann oft das gelöste phosphorsaure Silber auf Zusatz von Ammoniak an dem entstehenden gelben Niederschlag entdeckt werden, doch ist diese Reaction unsicher.

Arsenbestimmung.

R. E. O. Puller (2) untersuchte, unter welchen Verhältnissen die Bestimmung des Arsens als Trisulfid, als Ammoniummagnesiumarseniat und als Uranarseniat die genauesten Resultate giebt. Das Arsentrisulfid ist in Wasser so wenig löslich und wird durch Kochen so wenig verändert, daſs es gut zu quantitativen Bestimmungen benutzt werden kann. Läſst man das Schwefelarsen zur vollständigen Abscheidung längere Zeit mit schwefelwasserstoffgesättigter Flüssigkeit stehen, so mischt sich dem Arsentrisulfid Schwefel bei. Dieser Schwefel kann durch Schwefel-

(1) Chem. News 24, 119. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 41; Zeitschr. Chem. 1871, 408.

kohlenstoff ausgezogen werden. Vertreibt man aber den überschüssigen Schwefelwasserstoff nach beendigter Fällung durch Kohlensäure, so enthält das Arsentrisulfid keinen Schwefel beigemengt. Bei 100° verliert das Schwefelarsen alle Feuchtigkeit, jedoch kann ohne Verlust bis 160° erhitzt werden. Arsenige Säure mufs, um durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällt zu werden, in stark saurer Lösung sein. Auch der Schwefel, der mit Schwefelarsen niederfällt, wenn die Lösung Eisenchlorid enthält, kann durch Schwefelkohlenstoff ausgelaugt werden. Der durch Schwefelwasserstoff aus einer Lösung von Arsensäure hervorgebrachte Niederschlag ist ein Gemisch von Arsentrisulfid und Schwefel, der ebenfalls durch Schwefelkohlenstoff ausziehbar ist. Löst man das gefällte Schwefelarsen in Ammoniak, filtrirt vom nicht gelösten Schwefel, fällt aus dem Filtrat das Schwefelarsen durch Salzsäure, so ist die beigemengte Schwefelmenge viel geringer und das Ausziehen durch Schwefelkohlenstoff sehr leicht. Es läfst sich auch das gewogene Gemisch von Schwefel und Schwefelarsen oxydiren, die Schwefelsäure durch Chlorbaryum fällen und so das Arsen indirect bestimmen. — Bezüglich der Bestimmung des Arsens als Ammoniummagnesiumarseniat untersuchte Puller zunächst die Löslichkeitsverhältnisse dieses Salzes. 1 Th. des wasserfreien Niederschlags löst sich in 2784 Th. Wasser; in 15904 Th. eines Gemisches von 1 Th. Ammoniak und 3 Th. Wasser; in 1386 Th. einer Lösung von 1 Th. Salmiak in 60 Th. Wasser; in 886·7 Th. einer Lösung von 1 Th. Salmiak in 7 Th. Wasser; in 2879 Th. einer Mischung von 1 Th. Salmiak, 10 Th. Ammoniak (0·96 spec. Gew.) und 60 Th. Wasser; in 32827 Th. der Magnesiamischung von Fresenius; in 4389 Th. einer Lösung von 5 Th. Ammoniumnitrat in 250 Th. Wasser; in 2561·5 Th. einer Lösung von 3 Th. Chlorkalium in 200 Th. Wasser; in 1422 Th. einer ammoniakalischen Auflösung von 3·5 g Weinsäure in 250 cc und in 933·5 Th. einer schwach ammoniakalischen Auflösung von 2·5 g Citronen- Arsenbestimmung.

Arsenbestimmung.

säure in 250 cc Wasser. Das Ammoniummagnesiumarseniat hat an der Luft oder über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $(NH_4)MgAsO_4 + 6 H_2O$. Bei 100° getrocknet $2[(NH_4)MgAsO_4] + H_2O$. Nach Wittstein's Methode oder in Sauerstoff vorsichtig geglüht geht das Salz genau in $Mg_2As_2O_7$ über. Die Zersetzung des getrockneten Niederschlags durch Glühen mit Schwefel und nachheriges Wägen der Magnesia lieferte keine genauen Resultate; wohl aber giebt die Zersetzung mit saurem Ammoniumsulfat genügende Resultate, wenn man den Glührückstand auslaugt und den Gehalt an Magnesiumsulfat darin bestimmt. Bei dem Fällen von Natriumarseniat durch Magnesiamischung fällt eine geringe Spur von basischem Magnesiumsulfat mit nieder. Die Lösung des Niederschlags in Salmiak ist aber so bedeutend, dafs man mit einer Fällung sich begnügen kann. Für je 16 cc des Filtrats soll man 1 mg $NH_4MgAsO_4$ zu der gewogenen Menge addiren. Arsenige Säure führt man am besten durch Einleiten von Chlor in alkalischer Lösung in Arsensäure über. Dafs Arsentrisulfid durch Schwefel und Schwefelammonium in eine Lösung übergeführt würde, aus der durch Magnesiagemisch das Arsen gefällt werde, kann Puller nicht bestätigen. — Die Resultate bei Bestimmung des Arsens als Uranoxydarseniat fand Puller sehr genau. Dieser Niederschlag, den essigsaures Uran in einer Lösung von Arsensäure hervorbringt, ist in Wasser und Essigsäure nicht löslich. Seine Abscheidung wird durch Kochen beschleunigt, das Absetzen durch Zusatz einiger Tropfen Chloroform befördert. Wenn man den Niederschlag mit Ammoniumnitrat befeuchtet oder im Sauerstoffstrom glüht, erhält er die Zusammensetzung $(UrO_4)As_2O_7$.

J. Trapp (1) leitet zur quantitativen Bestimmung des Arsens in Vergiftungsfällen das im Marsh'schen

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 10, 129.

Apparat erzeugte Arsenwasserstoffgas in Silberlösung, wodurch metallisches Silber ausgeschieden wird, während das Arsen als arsenige Säure in Lösung bleibt und dann als Schwefelarsen gefällt und bestimmt wird, nachdem das überschüssige Silbernitrat durch Chlornatrium zersetzt ist. Sind geringe Mengen von Arsen zu vermuthen, so vereinigt Er die qualitative und die quantitative Bestimmung, indem Er einen Arsenspiegel erzeugt und das entweichende Gas in Siberlösung leitet. Bei gröfseren Arsenmengen bestimmt Er das Arsen in einem Theil qualitativ, in einem anderen quantitativ. Endlich räth Trapp, das bei der Marsh'schen Probe entweichende Gas stets durch Silberlösung zu leiten, indem diese Lösung zur Unterscheidung des Arsens vom Antimon dienen kann. Antimonwasserstoff scheidet nämlich durch Silberlösung geleitet Antimon entweder als solches oder als Antimonsilber ab, während die Flüssigkeit keine Spur Antimon enthält. Arsenbestimmung.

E. Waitz (1) behandelt die wichtigsten Bestimmungsmethoden des Arsens in maafsanalytischer Beziehung: 1) die Methoden, welche die Gegenwart von *arseniger Säure* voraussetzen und zwar die Bestimmung der arsenigen Säure a) mittelst freien Jods, b) mittelst sauren chromsauren Kali's, c) mittelst übermangans. Kali's; 2) die Methode, welche die Gegenwart von *Arsensäure* voraussetzt, d. h. deren Bestimmung mittelst essigs. Uranoxyds. Arsenbestimmung durch Maafsanalyse.

F. A. Cairns (2) hat das von Elliott (3) beziehungsweise von Ullgren (4) beschriebene Verfahren der Kohlenstoffbestimmung im Roheisen vermittelst Oxydation durch Chromsäure und Schwefelsäure auch für die Bestimmung des Kohlenstoffs der Knochenkohle, des Graphits, des Anthracits u. s. w. angewandt. Die Ergebnisse der in kürzerer Zeit ausführbaren Versuche zeigen eine gute Kohlenstoffbestimmung.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 158 bis 188. — (2) Am. Chemist 1871, **, 140. — (3) Jahresber. f. 1869, 877. — (4) Jahresber. f. 1862, 557.

Uebereinstimmung mit den durch Verbrennung im Sauerstoffgas erhaltenen.

Kohlensäurebestimmung. A. R. v. Schrötter (1) beschreibt einen einfachen, leicht zu handhabenden Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure im *Leuchtgas*, der schon 1860 von Ihm construirt worden sei und bereits durch langen Gebrauch sich bewährt habe.

C. Stammer (2) beschreibt eine vereinfachte Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in dem Saturationsgase der Zuckerfabriken unter Beigabe einer Zeichnung des angewandten Apparats.

Bestimmung des Siliciumgehalts von Gufseisen und Stahl. Boussingault (3) bestimmt den Siliciumgehalt des Gufseisens und Stahls auf trockenem Wege, indem Er das in einem Platinschiffchen abgewogene Eisen durch mehrstündiges Glühen in einer Muffel oxydirt und dieses Oxyd dann in einem trockenen Salzsäurestrom mäfsig erhitzt. Hierbei entweicht das Eisen als Chloreisen, während die Kieselsäure als rein weifse Masse von der Structur der angewandten Eisentheilchen zurückbleibt. Um sich von der Reinheit der Kieselsäure zu überzeugen, braucht man dieselbe nur mit etwas Flufssäure und einem Tropfen Schwefelsäure zu übergiefsen, sie mufs sich ohne Rückstand verflüchtigen.

Alkalibestimmung in Silicaten. J. L. Smith (4) hat Sein (5) Verfahren der Aufschliefsung der Silicate mit kohlens. Kalk und Salmiak weiter ausgebildet. Zur Darstellung des reinen kohlensauren Kalks löst Er möglichst reinen Marmor (Calcit) in gewöhnlicher Salzsäure, erwärmt die Lösung mit einem Marmorüberschufs und fügt zur Abscheidung von etwa vorhandener Magnesia und phosphorsaurem Kalk Kalk-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **68**, 471. — (2) Dingl. pol. J. **202**, 368. — (3) Ann. chim. phys. [4] **22**, 457. — (4) Ann. Chem. Pharm. **159**, 82; Sill. Am. J. [3] **1**, 269; Chem. News **23**, 222 u. 234; Am. Chemist [2] **1**, 404; Bull. soc. chim. [2] **16**, 92. — (5) Jahresber. f. 1853, 662.

wasser oder Kalkmilch aus reinem Kalk bis zur alkalischen Reaction hinzu. Die filtrirte und mindestens auf 70° erhitzte Flüssigkeit fällt Er mit kohlensaurem Ammoniak. Den so erhaltenen kohlensauren Kalk wäscht Er auf einem Filter mit destillirtem Wasser sorgfältig aus. Derselbe enthält höchstens Spuren von kohlensaurem Strontian, die bei der Silicatanalyse nicht im mindesten schaden. Den Salmiak reinigt Smith durch Lösen von sublimirtem Salmiak in Wasser, Filtriren, Verdampfen des Filtrats bis zur Krystallhaut und Umrühren, um die Krystalle klein zu erhalten. Wenn die Hälfte bis Zweidrittel des Salmiaks sich ausgeschieden haben, giefst Er die Flüssigkeit ab, ohne zu warten bis sie kalt ist, wirft die Krystalle auf ein Baumwollfilter und trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Analyse dienten lange Zeit die gewöhnlichen Platintiegel; dabei stellte sich jedoch durch Verflüchtigung ein wenn auch kleiner Verlust an Alkali heraus. Deshalb wendet Smith jetzt zur Analyse von ½ bis 1 g Silicat verlängerte, schwach conische Tiegel mit abgerundetem Boden und Deckel an von 95 mm Länge, 22 mm Durchmesser an der Oeffnung, 16 mm Durchmesser am Boden. Diese Form der Tiegel erlaubt, den Theil, der die Mischung enthält, stark zu erhitzen, während der obere Theil unter der Rothgluth bleibt. Man erhitzt 25 bis 30 Minuten auf dem Gebläsetisch in leicht geneigter Stellung; doch genügt auch die Hitze eines Bunsen'schen Brenners. Smith wendet einen einfachen, näher beschriebenen billigen Gasofen an, mit welchem sich alle Silicatschmelzungen ausführen lassen. Zur Analyse werden 0·5 bis 1 g des fein gepulverten Silicats in einer glasirten Porcellanreibschale mit etwa dem gleichen Gewicht Salmiak innig zusammengerieben, dazu werden 8 Th. kohlensaurer Kalk in drei bis vier Portionen gegeben und nach jedem Zusatz innig gemischt. Diese Mischung wird in den Tiegel gebracht, den man sanft aufklopft. Beim Erhitzen wird oben an der Mischung angefangen und allmälig gegen das untere Ende fortge-

Alkalibestimmung in Silicaten.

Alkalibestimmung in Silicaten.

schritten, bis aller Salmiak zersetzt ist. Das Feuer wird nun verstärkt und das Ganze 40 bis 60 Minuten in starker Rothgluth erhalten. Nach dem Erkalten wird die zusammengesinterte oder geschmolzene Masse vom Tiegel gelöst, in eine Platin- oder Porcellanschale gebracht und mit 60 bis 80 cbcm Wasser übergossen. Nach einiger Zeit löscht sich die Masse wie gebrannter Kalk, was noch durch Erhitzen zum Sieden befördert werden kann. Nachdem die Masse völlig zergangen ist, hat man den ganzen Kalküberschufs als Hydrat gelöscht, etwas Kalk in Verbindung mit Kieselsäure und anderen Bestandtheilen des Silicats in sehr feiner Zertheilung. In Lösung befindet sich der Ueberschufs des bei der Operation entstandenen Chlorcalciums und die Gesammtmenge der in dem Mineral enthaltenen Alkalien als Chloride. Man filtrirt nun und scheidet den Kalk als Carbonat ab, indem man unter Eindampfen auf etwa 40 cbcm wiederholt kohlens. Ammoniak und einige Tropfen Ammoniak zusetzt. Hiernach sind allein die Chloride der Alkalien in Lösung. Diese wird in einer gewogenen Platinschale eingedampft, der Salmiak durch gelindes Erhitzen verjagt und die zurückbleibenden Alkalichloride einer ganz schwachen Rothgluth ausgesetzt. Nach nicht völligem Erkalten werden dieselben gewogen.

Trennung von Kali und Natron.

Th. Schlösing (1) empfiehlt die Methode von Serullas der Trennung von Kali und Natron mittels der überchlors. Salze. Er wendet überchlors. Ammoniak an, zu dessen Darstellung chlors. Natron durch vorsichtiges Erwärmen bis zur Teigconsistenz in überchlors. Salz verwandelt, das Product mit möglichst wenig Wasser unter Zurücklassung von Chlorid und Chlorat aufgenommen und die syrupartige Lösung mit einer heifs gesättigten Salmiaklösung vermischt wird, worauf sich beim Erkalten über-

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 429; Compt. rend. 73, 1269; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 491; Chem. Centr. 1871, 801, 818.

Trennung von Kali und Natron.

chlors. Ammoniak in grofsen Krystallen abscheidet. Dasselbe mufs ohne Rückstand flüchtig sein. Es wird mit schwachem Königswasser erhitzt, wodurch ein Gemisch von Ueberchlorsäure, Salpetersäure und Salzsäure entsteht, welches sich wie reine Ueberchlorsäure verhält, indem es die Chlorüre und Nitrate der Alkalien bei hinreichendem Erhitzen vollständig zersetzt. Es ist deshalb nicht nothwendig, nach Angabe von Serullas zur Bestimmung des Chlors und der Schwefelsäure überchlors. Silber oder Baryum anzuwenden, da die durch Silbernitrat und Baryumchlorid hinzugebrachten Säuren nachher durch die Ueberchlorsäure ausgetrieben werden. Man übergiefst das Gemenge der Chloride und Nitrate der Alkalien mit dem erwähnten Ueberchlorsäuregemisch, dampft ab bis die Entwickelung der zuletzt auftretenden dicken weifsen Dämpfe beendigt ist und läfst abkühlen. Das überchlors. Kali wird mit 30-procentigem Alkohol ausgewaschen und auf ein Filter gebracht. Es hält, je gröfser die Menge des anwesenden Natronsalzes ist, um so mehr davon zurück. Man löst es daher abermals in möglichst wenig heifsem Wasser und dampft wieder zur Trockne ein, worauf ein zweimaliges Waschen mit Alkohol alles Natron entfernt und der vorher auf 250° erhitzte Rückstand gewogen wird. Die alkoholische Lösung des überchlors. Natrons wird in einem kleinen langhalsigen Kolben eingedampft, wobei sich das Salz zersetzt. Man nimmt mit Wasser auf und verdampft in einer Platinschale. Das so erhaltene Chlornatrium enthält aber in der Regel eine geringe Spur von überchlors. Kali, weshalb es in Sulfat zu verwandeln ist. Die mitgetheilten analytischen Belege zeigen gute Uebereinstimmung.

Bestimmung des Natriumhydrats neben Natriumcarbonat.

Tuchschmid (1) theilt eine Methode zur Bestimmung des Natriumhydrats neben Natriumcarbonat mit. Eine Lö-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 625 (Corresp.); Zeitschr. Chem. 1871, 604; Bull. soc. chim. [2] 16, 261.

sung, die neben [illegible] noch Natriumsulfit ent-hält, durch das gelbe [illegible] geführt, versetzt man die Flüssigkeit mit einer Säure, so schlägt die erwähnte Farbe in [illegible] um, sobald die letzte Spur von Natriumsulfit entfernt ist. Das [illegible] kann nachher auf gewöhnliche Weise bestimmt werden. Ist viel Natrium-sulfit neben Carbonat vorhanden, so nimmt man von Zeit zu Zeit aus der mit Normalsäure versetzten Flüssigkeit einen Tropfen auf trockenes [illegible]papier und bestimmt den Punkt, wo sich Kern und Ring des Tropfens gleichmäßig [illegible] färben. Die Resultate sollen bis auf 0,5 Proc. genau sein.

Trennung der Magnesia von Kali und Natron.

Th. Schlœsing (1) trennt die Magnesia von Kali und Natron, indem Er die [illegible] Lösung dieser Basen, die auch Ammoniaksalze enthalten darf, in einer Platinschale nicht ganz zur Trockne verdampft, dann eine gröfsere Menge oxals. Ammoniak einrührt, bis zur völligen Trockne erhitzt und zuletzt schwach glüht. Es muſs Sorge getragen werden, daſs alle Partieen der Salzmasse einer solchen höheren Temperatur ausgesetzt werden. Man übergieſst nun die Masse mit Wasser, erhitzt zum Kochen und filtrirt. Auf dem Filter bleibt Magnesia als Carbonat, während sich im Filtrate völlig magnesiafreie Carbonate der Alkalien befinden. Bei Gegenwart von Schwefelsäure in der Magnesia und Alkalilösung ist diese Trennungsmethode nicht anwendbar oder doch weit weniger gut.

Kalkbestimmung.

Aug. Souchay (2) hat Versuche mitgetheilt über die Ueberführung des oxals. Kalks, als welcher der Kalk bei Analysen meist gefällt wird, in zur Kalkbestimmung geeignete Verbindungen. R. Fresenius (3) hat die Resultate übersichtlich zusammengestellt, wonach sich als gröſste

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 476; Sill. Am. J. [3] 2, 363; Bull. soc. chim. [2] 16, 259. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 323. — (3) Daselbst, 326.

Differenz der nach einem und demselben Verfahren erhaltenen Bestimmungen ergiebt : Kalkbestimmung.

| | |
|---|---|
| bei den Bestimmungen als Aetzkalk | 0·11 Proc. |
| bei den directen Bestimmungen als kohlens. Kalk | 0·04 „ |
| bei den durch kohlens. Ammon vermittelten Bestimmungen als kohlens. Kalk | 0·08 „ |
| bei den Bestimmungen als schwefels. Kalk | 0·08 „ |
| bei den Mittelzahlen aller Bestimmungen als kohlens. oder schwefels. Kalk | 0·08 „ |

Als die Methode, welche am geschwindesten zum Ziele führt, mufs die vorsichtig ausgeführte directe Ueberführung des oxals. Kalks in kohlens. Kalk betrachtet werden, welche freilich Aufmerksamkeit erfordert. Uebrigens ist ein länger fortgesetztes Erhitzen, wenn es nur das rechte Mafs nicht überschreitet, das heifst wenn jedes deutliche Glühen des Tiegels vermieden wird, von sehr geringem Einflufs.

Nach E. Filhol und J. Melliès (1) läfst sich die Thonerde mit Hilfe von Jod von allen Metallen trennen, deren Jodverbindungen in Wasser löslich sind. Man versetzt die Lösung mit Schwefelnatrium, wodurch die Thonerde als Hydrat und die Metalle als Sulfide gefällt werden. Bei Zusatz eines Jodüberschusses zu der Flüssigkeit werden die Schwefelmetalle in lösliche Jodide verwandelt, während die Thonerde mit Schwefel gemischt zurückbleibt. Abscheidung der Thonerde.

Nach R. C. Moffat (2) ist die Methode der Nachweisung von Alaun im Mehl und Brod nach Horsley (3) nicht zuverlässig. Nach derselben soll das Brod kurze Zeit mit Essig behandelt, dann die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt werden, worauf wenn Alaun zugegen ist eine alkoholische Kampescheholzlösung damit eine blaue Färbung erzeugen soll. Nach Moffat läfst sich am sichersten Alaun in Mehl und Brod mit Hülfe eines alkoholischen Nachweis von Alaun im Mehl und Brod.

(1) Ann. chim. phys. [4] 22, 64. — (2) Am. Chemist [2] 1, 365. — (3) Jahresber. f. 1862, 590.

Kampescheholzauszugs ohne alle vorherige Vorbereitung folgendermafsen entdecken: 120 Gran Kampescheholz werden während 18 Stunden mit 8 Unzen Methylalkohol digerirt, dann abfiltrirt. Die Flüssigkeit wird durch alaunfreies Brod blafsgelb oder strohfarben, während bei Gegenwart von Alaun die Farbe dunkelroth wird. Nach Moffat soll Alaun zum Weifsmachen des Brodes nicht so häufig angewandt werden, als man glaubte.

Aufschliefsung des Chromeisensteins.

R. Hitchcock (1) empfiehlt, zur Aufschliefsung des Chromeisensteins 0·3 g des Minerals in einem geräumigen Platintiegel mit dem 6-fachen Gewicht Fluorammonium und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu erhitzen, bis die freigemachte Säure ausgetrieben ist. Hierauf soll ein kleines Stück saures Kaliumsulfat zugesetzt, bis zum ruhigen Flufs erhitzt und die Masse einige Zeit in diesem erhalten werden. Nach dem Erkalten sei dieselbe mit einem Gemisch von 4 Th. kohlens. Natronkali und 1 Th. Salpeter zu mischen, zu schmelzen und 15 Minuten in ruhigem Flufs zu erhalten, hierauf in kochendem Wasser zu lösen und vom Eisen abzufiltriren. Da letzteres stets chromhaltig ist, so soll dasselbe nochmals, erforderlichen Falls sogar wiederholt mit kohlens. Natronkali und Salpeter geschmolzen werden. Das Chrom lasse sich nun aus den vereinigten Filtraten, die circa 200 cbcm betragen sollen, durch Ansäuern mit Salzsäure, Reduciren mit schwefliger Säure und Fällen mit Ammoniak bestimmen. Ist Mangan vorhanden, so mufs dasselbe in der alkalischen Lösung bestimmt werden.

J. E. Stoddart (2) bespricht die Zersetzung des Chromeisensteins nach der Methode von Storer (3). Er rieb 0·5 g Chromeisenstein zum feinsten Pulver und siebte durch Muslin, behandelte in einer Abdampfschale in der

(1) Sill. Am. J. [3] **3**, 204. — (2) Chem. News **33**, 284. — (3) Jahresber. f. 1869, 836.

Hitze mit Salpetersäure und chlors. Kali während einer Stunde. Das Unzersetzte wurde hernach mit Soda und salpeters. Kali geschmolzen; die mit Wasser aufgenommene Schmelze gab noch einen bedeutenden Niederschlag von chroms. Blei. Hiernach bleibt trotz einstündigem Erhitzen mit chlors. Kali und Salpetersäure doch noch sehr viel unzersetztes Mineral, daher diese Methode der Aufschliefsung nicht vortheilhaft ist.

J. Clark (1) verfährt zur Bestimmung des Chroms in Erzen wie folgt: 25 Gran des fein gepulverten Erzes werden mit 5 Theilen Natronhydrat und 3 Theilen Magnesiumoxyd gemischt und in einem Platintiegel während $^3/_4$ Stunden zugedeckt und $^1/_4$ Stunde offen der Hitze eines Bunsen'schen Brenners ausgesetzt. Natronhydrat und Magnesia oxydiren das Chrom vollständig. Der Platintiegel wird nun in ein Gefäfs mit Wasser gebracht und der Inhalt mit Wasser schliefslich mit von Salpetersäure freier verdünnter Schwefelsäure aufgenommen. Nun wird dem Ganzen noch etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und erhitzt, wobei sich alles bis auf vielleicht etwas Kieselsäure löst. Zu der klaren gelben Flüssigkeit wird nun eine Lösung von schwefels. Eisenoxydulammoniak von bekannter Stärke im Ueberschufs zugesetzt und der Ueberschufs dann mit einer Lösung zon saurem chroms. Kali zurücktitrirt. Die anderen Bestandtheile des Chromeisensteins werden nach Fresenius bestimmt. Clark findet, dafs die Bestimmung des Eisens nach der Methode von Clouet unrichtige Resultate geben mufs und hat die verschiedenen Formeln Clouet's (2) für das Verhältnifs zwischen Chromoxyd und Eisenoxydul in Chromeisenstein einer besonderen Beachtung unterworfen. Nach dem Schmelzen des Erzes mit Soda nimmt Clouet an, alle Thonerde gehe als Natriumaluminat in Lösung und der Rückstand bestehe, wenn ge-

Bestimmung des Chroms in Erzen.

(1) Chem. News 24, 286, 304. — (2) Jahresber. f. 1868, 1008.

Bestimmung des Chroms in Erzen. hörig aufgeschlossen worden, einzig aus Eisenoxyd, Magnesia und Kieselsäure, so dafs wenn der Rückstand mit Salzsäure behandelt und eingedampft worden sei, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, der durch Ammoniak in der Flüssigkeit entstehende Niederschlag reines Eisenoxyd sei. Nach dieser Bestimmungsart findet Clouet Chrom und Eisen in allen untersuchten Chromerzen in einem festen Verhältnifs. Bei einer Reihe von Analysen, die Clark nach Clouet's Methode ausgeführt, konnte Er nie alle Thonerde löslich machen, sondern Er fand immer eine beträchtliche Menge beim Niederschlag, den Clouet als reines Eisenoxyd ansah, und wenige von den vielen ausgeführten Chromerzanalysen führen Clark zu Clouet's Formeln. Er will damit nicht behaupten, dafs Eisenoxydul und Chromoxyd in Chromerzen nicht in bestimmten Verhältnissen existiren, allein dann müssen Clouet's Formeln noch andere beigefügt werden.

Chromeisensteinanalyse. H. Tamm (1) entgegnet auf Clark's Vorschlag der Chromeisensteinanalyse, dafs es schwer sei, kaustisches Natron frei von Thonerde und Kieselsäure zu finden, sowie dafs Magnesia selbst einen Bestandtheil des Chromeisensteins ausmache und andererseits schwer von vielen Substanzen zu trennen sei. Er empfiehlt folgende Art der Analyse: Der Chromeisenstein wird mit 15 Th. doppeltschwefels. Kali's geschmolzen und nach vollendeter Reaction zur Rothgluth erhitzt, um den Schwefelsäureüberschufs zu entfernen. Da das schwefels. Chromoxyd in Wasser und Säuren unlöslich ist, so wird er wieder mit 10 Th. Salpeter und 10 Th. Soda geschmolzen und so in chroms. Kali übergeführt. Der Tiegel wird dann in Wasser gebracht bis das Lösliche gelöst ist, dann vom Unlöslichen durch Filtration getrennt. Das Unlösliche besteht meist aus Eisenoxyd, Kieselsäure, Thonerde, Kalk und etwas Man-

(1) Chem. News 24, 305.

ganoxyduloxyd. Die alkalische Lösung enthält Chromsäure, Kieselsäure, Thonerde und etwas Manganoxyd. Man bringt nun etwas Lackmuspapier in die Flüssigkeit und rührt unter Zusetzen von Salpetersäure um, bis eben Röthung des Lackmuspapiers eintritt; nun wird ohne Zögern Ammoniak bis zur Bläuung des Probepapiers zugefügt, dann etwas kohlens. Ammoniak. Dadurch fällt Thonerde, Kieselsäure, Manganoxyd und gewöhnlich eine kleine Menge Chromoxyd. Es ist durchaus nothwendig die Operationen schnell aufeinander folgen zu lassen, denn wird nach dem Ansäuern die Säure nicht sofort mit Ammoniak abgestumpft, so wird wesentlich Chromsäure reducirt. Nun wird filtrirt und in der Flüssigkeit das Chrom bestimmt, indem man mit viel Salzsäure ansäuert, wobei durch die sich entwickelnde Salpetrigsäure die Chromsäure rasch reducirt wird. Nach vollendeter Reduction wird Wasser zugesetzt, darauf Ammoniak im Ueberschufs und gekocht. In Lösung befindet sich viel Salmiak, der die Trennung des Chromoxyds vom Alkali unterstützt. Das Oxyd wird drei bis viermal durch Decantation gewaschen, wieder in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt und gewaschen, bis es frei von schwefels. Alkali ist. In 6 bis 7 Stunden ist diese Analyse ausgeführt. Chromeisensteinsanalyse.

A. Schwarzer (1) hält das Digeriren bei 50 bis 60° bei der Bestimmung des Eisens mittelst Jodkalium, wie diefs von Mohr empfohlen wurde, eher für schädlich, als für nützlich. Er erwärmt die Eisenchloridlösung auf 25 bis 30° und setzt nun Jodkalium in fester Form zu derselben. Das Jodkalium bildet, wenn es sich löst, am Boden eine schwere Schicht, die sich deutlich von der übrigen Lösung scheidet und die je nach der Concentration der Eisenlösung durch das ausgeschiedene Jod gelb bis rothgelb gefärbt ist. Wenn die ganze Flüssigkeit diesen Farbenton erlangt hat, so wird sogleich unterschwefligs. Natron zugesetzt, bis Titrirung des Eisenoxyds mittelst Jodkalium.

(1) J. pr. Chem. [2] **8**, 139; Bull. soc. chim. [2] **16**, 260.

Titrirung des Eisenoxyds mittelst Jodkalium.

die Lösung nur noch schwach gelb erscheint. Nun setzt Schwarzer einige Tropfen Rhodankaliumlösung zu, wodurch sich die Probe, da das Eisenoxyd noch nicht ganz reducirt ist, roth färbt, bald aber durch fortschreitende Reduction blässer wird und nahezu die Färbung erlangt, welche sie vor dem Zusatz von Rhodankalium hatte. Der Eintritt des ursprünglichen Farbentons bezeichnet das Ende der Reduction. Sollte die Reduction nach wenigen Minuten nicht eintreten, so befördert man sie durch Zusatz von Jodkalium und Umrühren, wodurch dieselbe immer rascher bewirkt wird. Nach beendeter Reduction wird der Probe etwas Stärkelösung zugesetzt und mit unterschwefligs. Natron bis zur vollständigen Entfärbung austitrirt. Bei wenig concentrirten Eisenlösungen, in denen das ausgeschiedene Jod eine rein gelbe Färbung hervorbringt, die von der rothen Färbung des Eisenrhodanids gut unterschieden werden kann, gestaltet die Sache sich noch einfacher. In diesem Fall färbt man die Probe durch Rhodankalium roth, setzt dann erst Jodkalium zu, merkt sich den gelben Ton der unteren schwereren Jodkaliumschicht, rührt um und wartet, bis die ganze Flüssigkeit diesen Ton angenommen hat; hierauf wird Stärkekleister zugesetzt und mit unterschwefligs. Natron bis zur Entfärbung austitrirt. Bei stärker concentrirten Eisenlösungen läfst sich diefs Verfahren nicht anwenden, da das Jod eine rothbraune Färbung erzeugt, die von der des Eisenrhodanids nicht deutlich zu unterscheiden ist, und da es bei einer concentrirten Jodlösung nicht räthlich ist, mit der Titrirung bis zur vollständigen Reduction des Eisenoxyds abzuwarten, damit durch Verdunstung kein Jod verloren gehe. Bei sehr geringer Concentration der Eisenlösung ist es räthlich, etwas abzudampfen.

Maafsanalytische Bestimmung des Eisens und Ferrocyans.

H. Rheineck (1) schlägt vor, zur Bestimmung des Blutlaugensalzes in Färbeflotten Eisenoxydsalz anzuwen-

(1) Dingl. pol. J. 202, 154; Chem. Centr. 1871, 778.

den. Er machte die Beobachtung, dafs wenn man zu einer Blutlaugensalzlösung mit oder ohne Zusatz einer Mineralsäure eine Eisenoxydsalzlösung giefse, die zuerst entstehende blaue Färbung verschwinde, darauf die Flüssigkeit bleibend blau und klar werde, hernach trübe aber immer noch blau, bis plötzlich die Erscheinung des Gerinnens auftrete, d. h. die Flüssigkeit sich in eine klare farblose Lösung und einen blauen flockigen Niederschlag scheide. Dieses Gerinnen benutzt Er als Indicator, indem dasselbe schon durch einen halben Tropfen Eisenoxydlösung veranlafst werde. Der Versuch wird am besten in einer Porcellanschale vorgenommen. Zur Feststellung des quantitativen Verhältnisses dieser Reaction und ihrer Brauchbarkeit zur Bestimmung des Ferrocyans und Eisens wurden Lösungen von bekanntem Gehalt hergestellt aus reinem Ferrocyankalium und aus schwefels. Eisenoxydulammoniak. Letzteres wurde mit Salpetersäure oxydirt. Von beiden Salzen wurde 0·1 Grammäquiv., also 2·11 g von ersterem und 1·96 g von letzterem zu 500 cbcm gelöst. Der Versuch ergab : 1) 10 cbcm Ferrocyankaliumlösung erforderten 13·3 cbcm Eisenlösung; 2) 20 cbcm erforderten 25·8 cbcm; 3) 25 cbcm 32·5; 4) 25 cbcm 32·3; 5) 25 cbcm 32·5. Nach Versuch 4 und 5 verhalten sich die Aequivalente des Ferrocyans zu denen des Eisens wie 25 : 32·3 oder wie 3 : 3·876. Hieraus läfst sich der Schlufs ziehen, dafs auf 3 Aeq. Ferrocyan 4 Aeq. Eisen oder 2 Aeq. Eisenoxyd kommen. Der auffallende Minderverbrauch an Eisen, dem zugesetzten Reagens, läfst vermuthen, entweder dafs der Niederschlag kaliumhaltig sei, oder dafs eines der Salze im Wassergehalt von den angenommenen Formeln abweiche. Der Ueberschufs an Salpetersäure in der Eisenlösung liefs Ersteres weniger wahrscheinlich erscheinen. Nimmt man ein Aequivalent Wasser mehr an im Ferrocyankalium oder eines weniger im schwefels. Eisenoxydulammoniak, so passen die Formeln der Salze zu den erhaltenen Zahlen. Der Versuch ergab, dafs das Ferrocyan-

Maafsanalytische Bestimmung des Eisens und Ferrocyans.

Maafsanalytische Bestimmung des Eisens und Ferrocyans.

kalium nach der Formel $CfyK_2 + 3HO$ zuusammengesetzt ist, das schwefels. Eisenoxydulkali dagegen nach der Formel $KOFeO, 2SO_3 + 5HO$. Wegen Verdünnung mit Wasser wurden folgende Versuche angestellt. 10 cbcm Ferrocyanlösung erforderten auf Zusatz von 10 cbcm Wasser 12·3; auf Zusatz von 50 cbcm Wasser 13·1 cbcm und auf Zusatz von 150 cbcm Wasser 13·1 cbcm der Kaliumeisensulfatlösung. Mit noch mehr Wasser wurde die Endreaction zu sehr verzögert und veranlafste einen zu grofsen Verbrauch der Eisenlösung. Im Verlauf der Versuche wurde erkannt, dafs ein Schwefelsäurezusatz sehr zu empfehlen sei, indem der Salpetersäureüberschufs nicht zu genügen scheint, das Kali vollständig in Lösung zu erhalten. Man darf nicht mit zu verdünnten und nicht mit zu concentrirten Lösungen arbeiten, das richtige Verhältnifs wird sich nach einigen Versuchen von selbst ergeben. Als 3 Aeq. Ferrocyankalium = 6·33 g und 4 Aeq. schwefels. Eisenoxydulammoniak = 7·48 g beide zu einem Liter Flüssigkeit gelöst wurden, hatten die Flüssigkeiten die Eigenschaft, genau zu gleichen Raumtheilen zusammengebracht, die Erscheinung des Gerinnens zu geben, wenn mit verdünnter Säure stark angesäuert war. Zweckmäfsig war es, bei 10 cbcm mit 50 cbcm zu verdünnen. Anwendung von Wärme ist nicht statthaft wegen der leichten Zersetzbarkeit der Ferrocyanwasserstoffsäure in Blausäure und ein gelbes Ferrocyaneisen. Eben so wie das Eisen kann man rasch und sicher nach dieser Methode auch das Blutlaugensalz bestimmen. Käufliches sowie reines wurde in gleicher Weise in Lösung gebracht. Gleiche Raumtheile des ersten verbrauchten mehrmals 11·7 cbcm und des letzten 11·9 cbcm einer Eisenoxydlösung, wonach sich der Procentgehalt des käuflichen zu $\frac{1170}{11{\cdot}9} = 98{\cdot}33$ berechnet. Eine verdünnte Ferrocyankaliumlösung kann man nicht lange vorräthig halten, dagegen war bei einer Lösung von 10 Proc. nach mehreren Monaten keine Veränderung bemerk-

Maſsanalytische Bestimmung des Eisens und Ferrocyans.

bar. Sie ist bequem, um sich behufs Verdünnung eine gewisse Menge herauszupipettiren. Nur bei wenigen anderen schweren Metalloxyden findet ein ähnliches Verhalten wie beim Eisenoxyd statt. Demselben am ähnlichsten verhält sich das Uranoxyd, obwohl die Reactionsgleichung eine andere ist, insofern das Uranoxyd $^2/_3$ seines Sauerstoffs bei den Verwandlungen beibehält, d. h. als $U_2O_2$ Uranyl in die neue Verbindung tritt. Bei Anwendung von essigs. Uranoxydnatron verläuft die Reaction nach der Gleichung $(U_2O_2)\,2\,Na, 3\bar{A} + CfyK_2 = Cfy(U_2O_2)_2 + 2K\bar{A} + Na\bar{A}$, worin $\bar{A} = C_4H_3O_4$. Die Kupfersalze zeigen weniger deutlich die Erscheinung des Gerinnens als Endreaction. 5 cbcm Ferrocyankaliumlösung verbrauchten 4·5 cbcm einer neutralen Lösung von Kupfervitriol gleichen Gehaltes. 50 : 45 = 211 : 189·9. Da $1^1/_2 \times 125$ (Aequiv. des Kupfervitriols) = 187·5, so ist die Gleichung :



$$Cfy_2K_4 + 3\,CuSO_4 = 3\,KSO_4 + Cfy_2KCu_3.$$

Auf Zusatz von Salzsäure wurden nur 3 cbcm des Kupferlösung verbraucht, 5 : 3 = 211 : 126·6. Hier hätte sich, wenn der Versuch maſsgebend wäre, nur 1 Aeq. Kupfervitriol mit 1 Aeq. Ferrocyankalium umgesetzt. Salpeters. Blei, neutral oder mit Essigsäure angesäuert, zeigte mit Ferrocyankalium eine ähnliche Endreaction, wenn 2 Aeq. auf 1 Aeq. verbraucht waren. Nach Ansäuern mit Salpetersäure wird nur ein körniger Niederschlag erhalten, ohne deutlich erkennbare Beendigung der Reaction.

Trennung des Eisenoxyds von Nickel- und Kobaltoxydul.

E. H. v. Baumhauer (1) ist bei der Prüfung mehrerer zur Trennung des Eisenoxyds von Nickel- und Kobaltoxydul gebräuchlichen Methoden zu dem Resultate gekommen, daſs sich die wiederholte Ausfällung des Eisenoxyds in der bekannten Weise mit Ammon aus salmiakhaltiger Lösung am meisten empfiehlt.

(1) Arch. néerland. 6; Zeitschr. anal. Chem. 1871, 217.

Manganbestimmung.

Th. M. Chatard (1) hat die Manganprobe von Crum zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen des Mangans angewandt. Er bereitete sich eine Lösung von oxalsaurem Ammoniak vom Titer 1 cbcm der Lösung = 0·0005467 g Mangan. Derselbe wog von einer Probe Dolomit vier Portionen ab, löste dieselben in Salpetersäure, setzte etwas Bleisuperoxyd zu und kochte, worauf die rothe Farbe der Uebermangansäure sich zeigte. Er filtrirte mit der Bunsen'schen Pumpe durch ein Asbestfilter und titrirte dann mit der Lösung von oxals. Ammoniak. Er fand :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 8·1300 g | Dolomit brauchte | 39·0 cbcm | = 0·0216 g | Mn | = 0·069 | Proc. |
| 2·781 „ | „ „ | 33·2 „ | = 0·0181 „ | „ | = 0·065 | „ |
| 2·0998 „ | „ „ | 24·5 „ | = 0·0134 „ | „ | = 0·063 | „ |
| 1·8671 „ | „ „ | 23·5 „ | = 0·0128 „ | „ | = 0·062 | „ |

Diese Methode liefert nur gute Resultate wenn wenig Mangan vorhanden ist, bei großen Mengen von Mangan ist sie nicht verwendbar, weil sich weder mit Hülfe von Schwefelsäure, Salpetersäure und Bleisuperoxyd, noch mit Hülfe von Schwefelsäure und Bleisuperoxyd allein alles Mangan in Uebermangansäure überführen läßt.

J. Sp. Parker (2) beschreibt das von Ihm benutzte Verfahren zur Bestimmung des Mangangehalts des Spiegeleisens.

Fällung und Bestimmung von Zink und Mangan.

J. H. Talbutt (3) fand, daß Zink und Mangan sehr gut in kochender Lösung bei Gegenwart von Salmiak durch Schwefelammonium gefällt werden können. Man erhält pulverige, sehr leicht auszuwaschende Niederschläge. Zur Zinkbestimmung röstet man das Schwefelzink, treibt die Schwefelsäure durch Hitze aus und wiegt das Zinkoxyd; das Schwefelmangan löst man in Salzsäure und bestimmt das Mangan als Pyrophosphat.

(1) Chem. News **24**, 196. — (2) Dingl. pol. J. **199**, 49. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 279.

Braunstein-prüfung.

E. Luck (1) hat verschiedene störende Einflüsse untersucht, welche bei der Braunsteinanalyse nach dem Fresenius-Will'schen Verfahren zur Wirkung kommen können, aus Anlafs der in dieser Beziehung bestehenden Meinungsverschiedenheiten (2). Während bei der Analyse *eisenoxydulhaltiger* Braunsteine durch die Eisenmethode und andere Methoden, bei welchen immer zunächst auf den Braunstein Salzsäure einwirkt, genau der praktische Nutzwerth angezeigt wird, gehen die Resultate des Fresenius-Will'schen Oxalsäureverfahrens bei einem Eisengehalt des Braunsteins so weit über den Wirkungswerth hinaus, als dem von verschiedenen Umständen abhängigen Bruchtheil des unoxydirt gebliebenen Eisenoxyduls entspricht, und es erklären sich die allseitigen seitherigen Wahrnehmungen sowie die Bemerkungen von E. Scherer (3) über diesen Gegenstand vollkommen. Man erhält aber nach weiteren Versuchen von Luck richtige, mit denjenigen anderer Methoden übereinstimmende Resultate, wenn man 6 bis 8 cbcm einer Lösung von essigs. Natron (1 : 9) zusetzt, indem bei Gegenwart selbst kleiner Mengen von Essigsäure das Eisenoxydul fast vollständig oxydirt wird, ohne dafs Essigsäuredämpfe durch die entweichende Kohlensäure fortgeführt werden. Es ist aber bei Anwendung des Fresenius-Will'schen Oxalsäureverfahrens überhaupt darauf zu achten, dafs die Temperatur 70° nicht überschreite und dafs die Apparate während und nach der Analyse vor directem Sonnenlicht geschützt werden, da einerseits beim Zusammenwirken von Schwefelsäure, Oxalsäure, Eisenoxyd und Manganoxydulsalz die Bildung einer kleinen Menge Kohlensäure bei 80 bis 82° eintritt und andererseits die unter gewissen Verhältnissen eintretende

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 310 bis 322. — (2) Vgl. z. B. Jahresber. f. 1870, 991 bis 993. — (3) Jahresber. f. 1870, 992.

Kohlensäurebildung viel bedeutender ist, wenn gleichzeitig directes Sonnenlicht einwirkt.

Trennung des Nickels von Kobalt.

Eine der gewöhnlichsten Trennungsmethoden des Nickels von Kobalt beruht auf der Ausscheidung von kobaltfreiem $Ni_2O_3$ beim Einleiten von Chlor in die mit überschüssigem Cyankalium und Aetzkali versetzte Lösung der Metalle. Befindet sich neben diesen beiden Metallen noch Zink in Lösung, so gelingt es nach A. Klaye und A. Deus (1) nicht, den Niederschlag von $Ni_2O_3$ zinkfrei zu erhalten.

Trennung des Zinks vom Nickel.

A. Klaye und A. Deus (2) haben sämmtliche Methoden geprüft, welche Sie über die Trennung des Zinks vom Nickel in den Zeitschriften veröffentlicht fanden. Dieselben geben der Methode von Smith und Brunner (3) den Vorzug wegen der Genauigkeit der Resultate sowie der bequemen Ausführung des Verfahrens. Das Zink wurde nach Glühen des erhaltenen Niederschlags im Wasserstoffstrom als Schwefelzink bestimmt. Die Abstumpfung der freien Säure der Lösung der Metalle durch kohlens. Natron mufs sehr sorgfältig ausgeführt werden, da sonst die Fällung des Zinks nicht vollständig bewirkt wird, und der resultirenden sehr schwach sauren Lösung darf nur eine Spur essigs. Natron zugesetzt werden, da der geringste Ueberschufs des Salzes schon eine theilweise Fällung des Nickels beim Einleiten des Schwefelwasserstoffs bewirkt, welche leicht an der schwarzen Farbe des gefällten Schwefelnickels erkannt wird.

Unterscheidung von Zink, Mangan, Kobalt und Nickel.

A. H. Allen (4) wendet zur Unterscheidung von Zink, Mangan, Kobalt, Nickel *Ferridcyankalium* an, welches Er im Ueberschufs zu der Chlorammonium enthaltenden und ammoniakalischen Flüssigkeit setzt. Mangan giebt dabei

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 201. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 190 bis 201. — (3) Jahresber. f. 1858, 621. — (4) Chem. News **23**, 290; Zeitschr. Chem. 1871, 413; Bull. soc. chim. [2] **16**, 93.

einen braunen Niederschlag, Kobalt einen dunkelrothen, Nickel in der Hitze einen kupferrothen, in der Kälte keinen, Zink keinen Niederschlag in der Kälte und Hitze.

O. Schott (1) empfiehlt zur Erkennung der Endreaction beim Titriren des Zinks mittels Schwefelnatriums das im Handel vorkommende sogenannte Polka-Papier, welches znr Herstellung der Visitenkarten dient und dadurch bereitet wird, dafs man gewöhnliches geleimtes Papier mit einem Ueberzuge von kohlens. Bleioxyd versieht und glatt walzt. Streifen von diesem Papier hält man etwas geneigt oberhalb des Becherglases und läfst nach jedesmaligem Zusatz von Schwefelnatrium und Umrühren mit einer als Heber dienenden Glasröhre aus dieser die Flüssigkeit über das Papier in das Becherglas zurückfliefsen, bis sich ein brauner Ring da gebildet hat, wo die Flüssigkeit zwischen dem aufgesetzten Röhrenende und dem Papier durchgeflossen ist. Die unten ebene und umgeschmolzene Glasröhre darf nicht zu fest auf das Papier gedrückt werden, da sich sonst ein scharf begrenzter brauner Ring bildet ehe noch ein Ueberschufs von Schwefelnatrium da ist. Auch mufs die Operation in einem von Schwefelwasserstoff absolut freiem Raum vorgenommen werden. Zinktitrirung mittelst Schwefelnatriums.

H. Tamm (2) übersättigt zur Zinkbestimmung die Zinklösung mit Ammoniak, bis das zuerst gefällte Zinkoxydhydrat sich wieder gelöst hat, fügt dann Salzsäure bis zur sauren Reaction zu und fällt mit gewöhnlichem phosphors. Natron. Es entsteht ein voluminöser Niederschlag von phorphors. Zink, der bei kurzem Erhitzen bis fast zum Kochen sich rasch absetzt, leicht abfiltriren und auswaschen läfst. Nach dem Trocknen bei 100° besitzt er die Formel $ZnNH_4PO_4$. Beim Glühen verwandelt er sich in pyrophos- Zinkbestimmung.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 209. — (2) Chem. News 24, 148; Zeitschr. Chem. 1871, 467; Bull. soc. chim. [2] 16, 261.

Zinkbestimmung.

phors. Zink $Zn_2P_2O_7$, aber es findet dabei Verlust an Zink statt, weshalb das Zink aus dem bei 100° getrockneten Niederschlag berechnet werden mufs. Die Fällung des Zinks ist vollständig, wenn die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit auf Zusatz von etwas phosphors. Natron sich nicht mehr trübt; jedoch ist es gut, gleich von Anfang an so viel phosphors. Natron zuzusetzen, dafs die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt und sie dann 10 bis 12 Stunden an einem warmen Ort stehen zu lassen. Der Niederschlag von phosphors. Zink ist übrigens in Wasser nicht völlig unlöslich und bleibt gern an den Gefäfswandungen hängen. Zur Bestimmung des Zinks als Ammoniumzinkphosphat ist Abwesenheit von Kobalt, Nickel, Mangan, Kalk, Magnesia nothwendig, und es ist zweckmäfsig, den gewogenen Niederschlag qualitativ auf seine Reinheit zu prüfen. In derselben Weise wie das Zink kann auch das *Mangan* bestimmt werden. Der Niederschlag wird ebenfalls bei 100° getrocknet und hat dann die Zusammensetzung $MnNH_4PO_4 + H_2O$.

Th. T. P. Bruce Warren (1) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des mit Eisen legirten Zinks besonders in dem s. g. galvanisirten Eisendraht.

Trennung von Zink und Blei.

E. Filhol und J. Melliès (2) trennen Zink und Blei in Bleiglanz und Blende, indem sie das fein gepulverte Mineral mit einem Jodüberschufs im zugeschmolzenen Rohr während drei Stunden auf 200° erhitzen, hierauf die Röhre zerschlagen, deren Inhalt pulvern und mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden des Jodüberschusses auskochen, dann erkalten lassen und filtriren. Zink und Eisen gehen als Jodmetalle in Lösung, während Blei als Jodblei, Schwefel und Gangart auf dem Filter zurückbleiben. Das Jodblei läfst sich da mit heifsem Wasser ausziehen.

(1) Am. Chemist 1871 [2] **1**, 374; Phil. Mag. [4] **41**, 132. — (2) Ann. chim. phys. [4] **22**, 64.

H. Tamm (1) bestimmt das Kupfer mit einer Lösung von gleichen Gewichten Rhodankalium und zweifach-schwefligs. Kali oder Ammoniak. Bringt man dieses Reagens in eine schwach mit Salzsäure angesäuerte Kupferlösung, so entsteht ein weifser Niederschlag von sulfocyans. Kupfer, der vollkommen unlöslich ist. Bei Gegenwart von Salpetersäure mufs diese mit Ammoniak neutralisirt und die Flüssigkeit dann mit Salzsäure angesäuert werden. Zur quantitativen Bestimmung giefst man dieses Reagens nach und nach zur schwach mit Salzsäure angesäuerten Kupferlösung, sammelt den Niederschlag auf ein Doppelfilter, wäscht, trocknet und wiegt ihn. Um das langdauernde Trocknen zu umgehen kann aber das sulfocyans. Kupfer auch in Schwefelkupfer übergeführt werden, indem man dasselbe mit Schwefelammonium digerirt, filtrirt, wäscht, trocknet und im Porcellantiegel glüht. Darauf bringt man etwas Schwefelpulver zu, bedeckt den Tiegel sorgfältig und erhitzt zur schwachen Rothgluth, wobei Halbschwefelkupfer zurückbleibt. Kupferbestimmung.

H. Hager (2) weist geringe Mengen von Kupfer in Extracten, Tincturen, Syrupen, Speisen und Getränken durch Ausscheiden desselben mit Hilfe von metallischem Zink nach, an welchem sich ein brauner Beschlag bildet, der einer näheren Prüfung auf Kupfer unterworfen werden kann. Nachweis von Kupfer.

J. M. Merrick (3) bestimmt Kupfer und Nickel mit Hilfe des elektrischen Stromes. Die zu reducirende Metalllösung bringt Er in einen Platintiegel, der den negativen Pol bildet und in dessen Mitte einen schraubenzieherförmig gewundenen Platindraht als positiven Pol; dieser Draht geht durch einen durchbohrten Porcellandeckel. Bei Bestimmung des Kupfers mufs die Lösung stark sauer Bestimmung und Trennung von Kupfer und Nickel.

(1) Chem. News **24**, 91; Bull. soc. chim. [2] **16**, 262; Chem. Centr. 1871, 601. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **20**, 87. — (3) Chem. News **24**, 100, 172; Bull. soc. chim. [2] **16**, 262; Am. Chemist [2] **2**, 136.

sein, bei der Nickelbestimmung ammoniakalisch. Diese Methode kann auch zur Trennung von Kupfer und Nickel dienen. Die Kupfer- und Nickelsalzlösung wird mit Salzsäure stark angesäuert und das Kupfer aus der sauren Lösung zuerst abgeschieden, hierauf wird die Flüssigkeit alkalisch gemacht und das Nickel reducirt. Zwei bis drei Grove-sche Elemente genügen. Merrick theilt Versuche mit zum Beweis der Richtigkeit dieser Methode. Ebenfalls läfst sich *Zink* auf diese Weise bestimmen, jedoch ist dabei die Vorsicht zu gebrauchen, dafs der Strom nicht zu stark sei, indem sich das Metall sonst schwierig ohne sich zu oxydiren auswaschen läfst.

Maafsanalytische Bestimmung des Kupfers.

F. Weil (1) gründet die maafsanalytische Bestimmung des Kupfers auf die Thatsache, dafs noch die geringste Spur von Kupferchlorid in einer mit überschüssiger Salzsäure versetzten Flüssigkeit in der Siedehitze an der grüngelben Färbung erkennbar ist, dafs aber auf Zusatz von Zinnchlorür das Kupferchlorid sofort zu farblosem Kupferchlorür reducirt wird. Ein überschüssig angewandter Tropfen der Zinnchlorürlösung kann durch Quecksilberchlorid erkannt werden, jedoch reicht die Entfärbung der Kupferlösung schon aus zur Erkennung des Reactionendes. Bei Gegenwart von Eisen entspricht die verbrauchte Menge des Zinnchlorürs natürlich der Summe von Eisen und Kupfer; es braucht dann aber nur in einem aliquoten Theil das Eisen mit Chamäleon bestimmt zu werden. Weil stellt die Zinnchlorürlösung dar durch Auflösen von 6 g reinen Zinns in 200 cbcm concentrirter Salzsäure und Verdünnen dieser Lösung auf 1 l. Die Flüssigkeit wird unter einer Petroleumschicht aufbewahrt und behält so ihren Titer einen Tag. Diese Flüssigkeit wird nun auf Kupfer gestellt, indem man 7·867 g reinen Kupfervitriol zu 500 cbcm in Wasser löst, von der Lösung 25 cbcm (0·1 g

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 476; Chem. News 23, 49.

Kupfer) in einem Kolben nach Zusatz von 5 cbcm concentrirter Salzsäure zum Sieden erhitzt und Zinnchlorür bis zur völligen Entfärbung zusetzt. Ist dieser Punkt erreicht, so setzt man nochmals 5 cbcm Salzsäure zu und beobachtet, ob dadurch noch Grünfärbung eintritt. Ist diefs der Fall, so setzt man nochmals Zinnchlorür bis zur Entfärbung zu. Will man sich schliefslich überzeugen, ob mit Quecksilberchlorid ein Ueberschufs von Zinnchlorür angedeutet wird, so wendet man 1 cbcm der farblosen Flüssigkeit an und versetzt diesen mit einem Tropfen Sublimatlösung. Hat man so viel Zinnchlorür angewandt, dafs die Fällung von Calomel eintritt, so mufs von der verbrauchten Zinnchlorürlösung 0·05 cbcm abgezogen werden; denn ein Gemisch von 25 cbcm Wasser, 5 cbcm Salzsäure und 0·05 cbcm der obigen Zinnchlorürlösung wurde von einem Tropfen Quecksilberchlorid getrübt. Von dem zu untersuchenden Körper werden 4 g abgewogen, in concentrirter Salpetersäure gelöst, die Salpetersäure durch Kochen mit Schwefelsäure (bei Gegenwart von Silber mit Salzsäure) verjagt und die Flüssigkeit dann mit destillirtem Wasser auf ein bestimmtes Volum, 250 bis 500 cbcm, gebracht. Je 25 cbcm dieser Lösung werden zur Titration angewandt. Um das *Eisen* neben dem Kupfer zu bestimmen kann man mit Zink und Platin das Eisen desoxydiren, das Kupfer metallisch fällen und dann das Eisen mit Chamäleon titriren, oder aber das auf dem Zink niedergeschlagene Kupfer wie oben angegeben auflösen und mit Zinnchlorür titriren. Zur Kupferbestimmung neben Nickel neutralisirt man die Lösung mit kohlens. Natron bis zur schwach sauren Reaction, fügt dann mit Wasser zur Milch angerührten kohlens. Baryt zu. Kupfer und etwa vorhandenes Eisen werden gefällt, Nickel bleibt in Lösung. Der gehörig gewaschene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und wie oben titrirt. Arsenik beeinträchtigt die Genauigkeit der Methode nicht, Arsensäure wird durch Zinnchlorür nicht desoxydirt.

Maafsanalytische Bestimmung des Kupfers.

Titrirung des Kupfers im Messing.

M. Kirpitschow (1) bestimmte die Fehlergrenzen bei der Titrirung des Kupfers im Messing mit Hilfe von Schwefelnatrium und Cyankalium, indem Er verschiedene Quantitäten einer Kupfernitratlösung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat versetzte, mit Cyankalium bis zur Rosafärbung titrirte und dann ganz wenig Schwefelnatrium hinzufügte. Von jeder Lösung nahm Er mehrere Proben und berücksichtigte nur die Fälle, in denen nach Zusatz von Schwefelnatrium sich dieselbe Braunfärbung in der Flüssigkeit zeigte. Es ergab sich der mittlere Fehler der Beobachtung zu fast 0·1 Proc., die gröfste Abweichung einer einzelnen Beobachtung vom Mittel der Resultate betrug 0·6 Proc. Aus einer gröfseren Versuchsreihe ergiebt sich, dafs 1 g Ammoniumsesquicarbonat einen Mehrverbrauch von Cyankalium erfordert, der 0·00042 g Kupfer entspricht, 1 g Ammoniumsulfat einem solchen, der 0·00092 g Kupfer und 1 g Ammoniumnitrat einem solchen, der 0·00082 g Kupfer entspricht. Um den mechanischen Einflufs eines in der Flüssigkeit befindlichen Niederschlags zu bestimmen, wurde vor dem Titriren mit Cyankalium Alaunlösung zugegossen. Verschieden grofse Mengen des Niederschlags influenciren gar nicht. Bei steigender Temperatur bis 66° nimmt der Verbrauch an Cyankalium innerhalb der Fehlergrenzen ab, zugleich aber wird die Genauigkeit der Bestimmungen erhöht. Bei Gegenwart von Zink ist die schliefsliche Prüfung der Lösung mit Schwefelnatrium durchaus nöthig. Da mit steigendem Zinkgehalt auch der Gehalt an Ammoniaksalzen zunimmt, so bezeichnen die erhaltenen Zahlen nicht blofs den Einflufs des Zinks, sondern auch den der Ammoniaksalze. Bei der Titrirung des Kupfers im Messing wächst die Ungenauigkeit mit dem Zinkgehalt. Bis zu 30 Proc. Zink beträgt der Ueberschufs an Cyankalium bis zu 1 Proc. des gesammten

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 207; Bull. soc. chim. [2] **16**, 93.

Kupfergehalts oder 0·7 Proc. der Legirung. Bei 80 bis 90 Proc. Zink entspricht der Fehler mehr als 3 Proc. vom Kupfergehalt. 1 g Zink mit der erforderlichen Menge Ammoniaksalzen entspricht 0·24 g Kupfer beim Titriren bei gewöhnlicher Temperatur. Der Einfluſs des Zinks wächst proportional mit seiner Menge und ist unabhängig vom Procentgehalt. Unter Anwendung der eben erwähnten Correctur für den Zinkgehalt ergiebt sich der Kupfergehalt x einer Messinglösung aus der Formel : Titrirung des Kupfers im Messing.

$$x = 1316{\cdot}7\ \frac{A\,.\,C}{B} - 31{\cdot}57,$$

wo A die einem cbcm der Cyankaliumlösung entsprechende Kupfermenge in Grammen bedeutet; B den Gehalt von 1 l der ammoniakalischen Lösung an Messing; C die Anzahl cbcm Cyankaliumlösung, welche zur Entfärbung von 100 cbcm der ammoniakalischen Messinglösung erforderlich sind. Der Kupfergehalt wird so mit einem Fehler bis zu 0·7 Proc. richtig gefunden. — Beim Titriren einer auf 60° erhitzten ammoniakalischen Kupferlösung mit Schwefelnatrium betrug die gröſste Abweichung der einzelnen Bestimmungen untereinander 0·1 cbcm entsprechend 0·6 Proc., die gröſste Abweichung im Mittel 0·05 cbcm entsprechend 0·3 Proc. Beim Titriren einer ammoniakalischen Messinglösung mit Schwefelnatrium findet ein constanter Mehrverbrauch an letzterem von etwa 0·3 cbcm = 1·5 Proc. statt, welcher unabhängig vom Gehalt der Lösung an Zink ist.

Th. Scheerer (1) hat einige Beoachtungen bei der Analyse verschiedener Zinnsorten des Handels mitgetheilt. Leitet man auf gewöhnliche Art getrocknetes Chlor über schwach erhitztes Zinn, so bildet sich neben Zinnchlorid ein farbloses krystallinisches Sublimat, dessen verdünnte wässerige Lösung mit Schwefelwasserstoff einen gelbbraunen, dessen concentrirte Lösung einen gelben Nieder- Zinnanalyse.

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 472; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 503.

Zinnanalyse. schlag von der Farbe des gewöhnlichen Zinnsulfids giebt. Löst man den gelbbraunen Niederschlag unter der Flüssigkeit durch einen Chlorstrom, so erhält man nach Verdrängung des überschüssigen Chlors durch Kohlensäure bei abermaliger Behandlung mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von normalem Zinnsulfid. Das krystallinische Sublimat rührt von einem Wassergehalte des Chlorgases her und besteht aus $SnCl_4 + 3 H_2\Theta$. Das normale Zinnchlorid wird durch Auflösen in viel Wasser zu Metazinnchlorid, welches durch Schwefelwasserstoff gelbbraunes Metazinnsulfid liefert. Diese Umwandlung des Zinnchlorids in Metazinnchlorid wird durch ein Uebermaſs freier Säure beeinträchtigt oder verhindert. Frisch gefälltes und in Wasser suspendirtes Zinnoxydhydrat und Metazinnoxydhydrat werden bei tagelangem Einleiten von Schwefelwasserstoff allmälig in gelbes Zinnsulfid und gelbbraunes Metazinnsulfid umgewandelt. Löst man gleiche Mengen derselben oder verschiedener Zinnsorten in Königswasser und fällt die hinreichend verdünnten Lösungen durch Schwefelwasserstoff, so erhält man neben dem gelben Niederschlag des Zinnsulfids stets mehr oder weniger eines röthlichgelben Niederschlags von Metazinnsulfid, dessen Menge abhängig ist von dem Verhältnisse der Salpetersäure zur Salzsäure, dem Concentrationsgrade der Säuren, namentlich der Salpetersäure, vielleicht von dem Aggregationszustande des Zinns und endlich von dem Verhältniſs des Königswassers zum Zinn. Nach Analysen von Drechsel hat das lufttrockene *Metazinnsulfid* die Zusammensetzung $SnS_2 + 2 H_2\Theta$, das bei 140° getrocknete $SnS_2 + H_2\Theta$.

Trennung des Zinnoxyds von Wolframsäure. J. H. Talbutt (1) ist es gelungen eine Methode aufzufinden, wodurch man Zinnoxyd von Wolframsäure mit groſser Genauigkeit und Leichtigkeit trennen kann. Man schmilzt das Gemenge mit Cyankalium in einem Por-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 279.

cellantiegel bis das Zinnoxyd reducirt ist, filtrirt das Zinn von dem gebildeten wolframsauren Kali ab, wäscht mit heifsem Wasser, oxydirt es mit Salpetersäure, wiegt als Zinnoxyd und bestimmt die Wolframsäure am einfachsten direct nach Zerstörung des Cyankaliums.

H. Tamm (1) fällt das Antimon zur quantitativen Bestimmung als doppelt-gerbsaures Antimonoxyd. Wird eine neutrale und concentrirte Lösung von Dreifach-Chlorantimon mit Gerbsäure in schwachem Ueberschufs versetzt, so fällt alles Antimon als doppelt-gerbsaures Salz. Auch in einer salzsauren Flüssigkeit ist der Niederschlag so unlöslich, dafs im Filtrat Schwefelwasserstoff nur noch eine leichte, zu vernachlässigende Trübung hervorbringt. Das gerbsaure Antimonoxyd ist das einzige gerbsaure Salz, welches weder in Wasser noch in Salzsäure löslich ist. Der einzige Nachtheil der Gerbsäure ist der, dafs sie als nichtflüchtige organische Säure das Verhalten mehrerer Metalle zu den Reagentien verändert, und zwar in der Weise, dafs dieselben durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium dann nicht mehr fällbar sind. Zur Fällung mufs die Chlorantimonlösung neutral oder nur schwach sauer und namentlich concentrirt sein. Hierauf wird zur Lösung ein schwacher Ueberschufs an Gerbsäure gegeben. Zur Prüfung auf einen Ueberschufs läfst man den Niederschlag absitzen, bringt einen Tropfen der klaren Flüssigkeit auf weifses Papier und tropft Ammoniak dazu; ein schwacher Ueberschufs an Gerbsäure giebt sich durch eine blafsrothe Färbung zu erkennen. Zur Fällung mufs die Gerbsäurelösung jedesmal frisch bereitet werden. Das gerbsaure Antimonoxyd ist ein weifser, sich rasch zersetzender Niederschlag. Er geht leicht durchs Filter und kann deshalb nur durch Decantiren gewaschen werden. Bei 100° getrocknet besitzt das gerbsaure Antimon die

Antimonbestimmung.

(1) Chem. News 24, 207, 221.

Antimonbestimmung. Formel $SbO_3(C_7HO_3)_2$, 3 HO. Es mufs, da es sehr hygroskopisch ist, rasch gewogen werden. Getrocknet einige Stunden der Luft ausgesetzt zieht es 2 Aeq. Wasser an und besitzt dann die Zusammensetzung $SbO_3(C_7HO_3)_2$, 5 HO. Tamm giebt aufserdem specielle Anleitung zur Trennung des Antimons mit Hilfe von Gerbsäure von einer ganzen Reihe von Metallen, wofür auf die Originalabhandlungen verwiesen wird. Es sei hier nur noch hervorgehoben, dafs das Antimon als Dreifach-Chlorantimon vorhanden sein mufs. Sollte dasselbe als Fünffach-Chlorantimon in Lösung sich befinden, so kann es mit Jodkalium reducirt werden. Auch die Antimonoxyde sind gemäfs folgender Gleichungen durch Jodkalium reducirbar :



$$SbO_4 + 4\,HCl + KJ = SbCl_3 + 4\,HO + KCl + J$$



$$SbO_5 + 5\,HCl + 2\,KJ = SbCl_3 + 5\,HO + 2\,KCl + 2\,J.$$

B. Unger (1) bestimmt das Antimon in antimonsauren Salzen und den Antimonoxyden durch Erhitzen derselben mit Schwefel. Die antimonsauren Salze verwandeln sich dadurch in Dreifach-Schwefelantimon und schwefelsaures Natron, welch letzteres durch Wasser ausgezogen werden kann. Derselbe mischt die Substanz mit Schwefel in einem Porcellantiegel, stellt diesen bedeckt in einen gröfseren Platintiegel mit Deckel, auf dessen Boden sich etwas Schwefel befindet, und erhitzt nun mit der Lampe so gelinde, dafs sich am Deckelrande nur stets ein schwaches blaues Flämmchen zeigt. Sobald dieses erlischt entfernt Er die Lampe, tauscht die im Tiegel befindliche schweflige Säure gegen Luft aus und wiegt das Dreifach-Schwefelantimon oder dessen Mischung mit schwefelsaurem Salz.

Fällung des Schwefelantimons. S. P. Schäfeler (2) fand, dafs Schwefelantimon in einer kochenden Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt nach einiger Zeit dicht wird und seine voluminöse Be-

(1) Arch. Pharm. [2] 147, 193. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 279.

schaffenheit verliert. Man erleichtert sich auf diese Weise ganz aufserordentlich das Filtriren und Bestimmen des Metalls.

Trennung des Eisenoxyds vom Uranoxyd und Phosphorsäurebestimmung mittelst Uran.

H. Rheineck (1) kann die Angabe von Arendt und Knop nicht bestätigen, dafs beim Kochen einer essigsaures Eisen und Uran enthaltenden Lösung ein uranhaltiger Niederschlag entstehe. Das Uranacetat setzt beim Kochen leicht Uranoxyd an den Gefäfswänden ab, erhitzt man aber im Wasserbad, so ist der Eisenniederschlag ganz frei von Uran. Läfst man die Uran enthaltende Flüssigkeit längere Zeit mit dem Eisenniederschlag in Berührung, so scheidet sich ein schwer lösliches Salz ab, welches Uran und Natron an Essigsäure gebunden enthält und die Zusammensetzung $(Ur_2O_2)_2Na, 3C_4H_3O_4$ besitzt. Um bei der Titration der Phosphorsäure die Abscheidung dieses Salzes zu vermeiden, schlägt Verf. vor, diefs Salz zur Herstellung der Uranlösung zu benutzen. $\frac{47{\cdot}2}{2}$ g des trockenen Salzes löst man im Liter und erhält so eine $^1/_{20}$ Normallösung, von der 1 cbcm 0·00355 g Phosphorsäure entspricht. Man titrirt zuerst mit dieser Lösung so, dafs Ferrocyankalium eine deutliche Bräunung bewirkt, nachher titrirt man mit einer Lösung von Natriumphosphat zurück, bis eben keine Reaction mit Blutlaugensalz mehr eintritt.

Molybdänsäurebestimmung.

Th. M. Chatard (2) setzt zur Bestimmung der Molybdänsäure zu der kochenden Molybdänsalzlösung essigsaures Blei in schwachem Ueberschufs, kocht nun den entstandenen Niederschlag ein paar Minuten, wodurch derselbe körnig wird und sich leicht absetzt. Er wäscht denselben zuerst mit reinem Wasser, dann mit einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Ammoniak, trocknet den

(1) Dingl. pol. J. **200**, 388; Zeitschr. Chem. 1871, 474; Chem. News **24**, 233. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 280 (Corresp.); Sill. Am. J. [3] **1**, 416 (vgl. 418 u. 419); Chem. News **24**, 175; Bull. soc. chim. [2] **16**, 91; Zeitschr. Chem. 1871, 442.

weifsen Niederschlag erst bei 100°, befreit ihn vom Filter und glüht im Porcellantiegel.

Trennung der Molybdänsäure von Phosphorsäure.

R. Fresenius (1) gewinnt die Molybdänsäure aus den bei Phosphorbestimmungen erfallenden Lösungen wieder, indem Er zur Trockne verdampft und dann erhitzt, bis das salpeters. Ammon gröfstentheils zersetzt ist, den Rückstand mit Ammoniak digerirt, welches die Molybdänsäure löst, das Filtrat mit etwas Magnesiamixtur versetzt, um etwa vorhandene Phosphorsäure auszufällen, nach längerem Stehen filtrirt, mit Salpetersäure eben ansäuert, die ausgeschiedene Molybdänsäure unter Absaugen abfiltrirt und mit möglichst wenig Wasser auswäscht. Er zieht dieses Verfahren dem von Muck (2) angegebenen vor, namentlich wenn die Rückstände von ziemlich verschiedenartiger und unreiner Beschaffenheit sind. — F. Muck (3) nimmt aber gerade für diesen Fall für Sein Verfahren den Vorzug leichterer und bequemerer Ausführbarkeit in Anspruch und macht geltend, dafs bei demselben nach der vorherigen sehr mühelosen Darstellung des gelben Niederschlags mit alleiniger Ausnahme der Fällung der Phosphorsäure und der Beseitigung der phosphors. Ammoniak-Magnesia keine Operation nothwendig wird, die man nicht auch bei der Darstellung der Molybdänlösung mittelst reiner Molybdänsäure vorzunehmen hätte.

Bestimmung löslicher Vanadate.

Um das Vanadin in seinen löslichen Salzen zu bestimmen fällt E. Roscoe (4) die Vanadinsäure durch Bleiacetat, wodurch ein basisches Bleivanadat entsteht, das in kochendem Wasser und eben so in Essigsäure unlöslich ist. Dasselbe löst sich aber leicht in Salpetersäure unter Abscheidung von Vanadinsäure, die beim Erwärmen ebenfalls vollständig gelöst wird. Bei der Analyse der löslichen Vanadate wird dieses unlösliche Bleisalz auf einem Filter

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 204. — (2) Jahresber. f. 1869, 917. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 307. — (4) Chem. Soc. J. [2] 9, 28 und an den im Jahresber. f. 1870, 368, (1) angeführten Orten.

gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. Eine bestimmte Menge des getrockneten Salzes wird dann in Salpetersäure gelöst, das Blei durch reine Schwefelsäure niedergeschlagen und als Bleisulfat bestimmt unter Berücksichtigung der gebräuchlichen Vorsichtsmaſsregeln des Abdampfens unter Zusatz von Alkohol u. s. w. Das so erhaltene Bleisulfat ist, entgegen den Angaben von Berzelius, ganz frei von Vanadium, während aus dem Filtrat die Vanadinsäure vollkommen rein und gut krystallisirt durch Abdampfen und Glühen erhalten wird. Das Filtrat von dem Bleivanadat liefert, nach der Befreiung vom überschüssigen Blei durch Schwefelwasserstoff, beim Eindampfen das Alkalisulfat ohne eine Spur von Vanadium. — Die Reactionen der Orthovanadate und ihre Unterscheidung von den Metavanadaten sind schon früher (1) aufgeführt worden.

Silberprüfung.

H. E. Busteed (2) beschreibt das in den indischen Münzstätten eingehaltene Verfahren der Silberprüfung.

Gold- und Silberprobe.

T. M. Blossom (3) giebt praktische Anleitung zum Probiren von gold- und silberhaltigen Erzen und Legirungen.

Bestimmung des Golds in Erzen.

J. M. Merrick (4) bringt, um Gold in Erzen zu bestimmen, eine Probe von 100 bis 180 g im Gewicht in einen hessischen Tiegel und erhitzt zur Rothgluth, bis das Blei gehörig geschmolzen ist. Dann setzt Er das halbe Gewicht salpetersaures Kali zu und erhöht die Hitze bis zur Weiſsgluth; nun rührt Er den Inhalt des Tiegels mit einem eisernen Stab durch und bringt die Masse aus dem Tiegel, ehe das Bleioxyd ihn zerstört hat. Er läſst darauf erkalten und wiederholt diese Verschlackung, wenn nöthig, zwei oder drei mal, wobei dann das Gold rein zurückbleibt. Der einzige Punkt, der Vorsicht erheischt, ist, daſs der

(1) Jahresber. f. 1870, 371. — (2) Chem. News **24**, 248, 259. — (3) Am. Chemist [2] **1**, 250, 287, 334, 361, 413; Chem. News **24**, 14, 42, 269; **25**, 37, 51. — (4) Am. Chemist [2] **1**, 350.

Tiegel zur Weifsgluth gebracht und wieder entfernt werde, ehe er durchgefressen ist. Merrick zieht diese Art der Bestimmung des Goldes dem gewöhnlichen Kupellationsverfahren vor.

T. M. B(lossom ?) (1) findet in der Methode von Merrick der Verschlackung der Bleierze mit Salpeter keine Verbesserung des Kupellationsverfahrens und zieht letzteres vor. Darauf entgegnet J. M. M(errick ?) (2), dafs Sein Verfahren der Verschlackung mit Salpeter namentlich bei sehr grofsen Erzproben vortheilhaft sei.

---

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen. Elementaranalyse; Bestimmung der Haloïde.

B. Tollens (3) hat, aufmerksam gemacht durch mehrfachen Verlust beim Erhitzen von Glaskügelchen mit bromhaltigen Substanzen in zugeschmolzenen Röhren mit Salpetersäure und salpeters. Silber, das Verhalten der leeren Kügelchen unter diesen Umständen näher geprüft. Kügelchen aus gewöhnlichem Glas verloren beim Erhitzen mit Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. auf 160° und namentlich auf 220° nicht unbedeutend an Gewicht, solche von böhmischem Glas fast gar nichts. Man mufs sich also bei Chlorbestimmungen nach Carius keiner Kügelchen aus gewöhnlichem Glas bedienen, sondern nur solcher aus böhmischem Glas.

Elementaranalyse; Stickstoffbestimmung mit Natronkalk.

Nach H. Ritthausen und U. Kreusler (4) ist gegenüber dem Leucin und nach J. Nowak (5) gegenüber dem Fleisch der nach der Will-Varrentrapp'schen Methode angewandte Natronkalk nicht im Stande, allen Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln.

(1) Am. Chemist [2] 1, 380. — (2) Am. Chemist (2) 1, 404. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 682 (Corresp.); Zeitschr. Chem. 1871, 252; Bull. soc. chim. [2] 16, 93. — (4) Dieser Jahresber. S. 749. — (5) Daselbst S. 847.

Nachweis der Blausäure.

Almén (1) weist in einer Arbeit über die Reactionen der Blausäure darauf hin, dafs auf die Geruchsprobe, da der Blausäuregeruch durch den Leichengeruch u. s. w. leicht verdeckt werden könne, als Vorprüfung sehr wenig Gewicht zu legen sei, dafs es indessen in allen Fällen zweckmäfsig sei, die Guajacreaction zur Voruntersuchung zu verwenden, weil dieselbe so empfindlich sei, dafs wenn sie negativ ausfällt, auch die fernere Untersuchung auf Blausäure überflüssig wird. Bezüglich der Isolirung der Blausäure aus den organischen Massen glaubt Almén, wenn keine Ferrocyanverbindungen anwesend sind, von dem Einleiten eines Gasstromes, welcher bei gewöhnlicher Temperatur die Blausäure nur unvollständig und langsam austreibt, oder der allmäligen Erwärmung auf nur 50° absehen zu müssen, wie Er auch die Benutzung eines Paraffinbades statt eines Wasserbades empfiehlt, da es bei Anwendung des letzteren selten gelinge, in mehreren Stunden ein Destillat von einigen cbcm zu erhalten. Die Blausäure geht dabei zum gröfsten Theil mit den ersten Antheilen über, so dafs man zweckmäfsig nach je 3 cbcm Destillat die Vorlage wechselt; doch soll die Destillation nicht zu früh unterbrochen werden. Von den Blausäurereactionen hält Almén die Rhodanreaction für die empfindlichste, schlägt aber vor, der Probeflüssigkeit vor Zusatz des Schwefelammoniums einen Tropfen ganz schwache Natronlauge zuzusetzen, wodurch dann Rhodannatrium gebildet wird, welches nicht flüchtig ist, so dafs ohne Anstand die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet werden kann. Vor Zusatz des Eisenchlorids macht man dann den in Wasser gelösten Rückstand durch Zusatz von ein bis zwei Tropfen Salzsäure sauer und läfst einige Minuten stehen, ehe man das Eisenchlorid zusetzt. Wird die Verdunstung zeitig unterbrochen, wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist, so werden mit

(1) N. Jahrb. Pharm. 36, 226; Chem. Centr. 1871, 797.

Nachweis der Blausäure.

dieser modificirten Reaction die schönsten Resultate erzielt. Auch die auf Bildung von Berlinerblau sich gründende Blausäurereaction gab nach der alten Vorschrift ausgeführt bisweilen unsichere Resultate. Besser ist noch folgendes Verfahren. Man versetzt 2 cbcm des vermuthlich blausäurehaltigen Destillats in einem Proberöhrchen mit ein bis zwei Tropfen oxydhaltiger Eisenoxydullösung, dann fügt man zwei bis drei Tropfen schwache Natronlauge zu, schüttelt um und setzt nach fünf Minuten Salzsäure tropfenweise bis zur Lösung des Eisenoxyduls und Eisenoxyds zu. Die Mischung wird dann bei Abwesenheit von Blausäure rothgelb und schliefslich klar und farblos, dagegen bei Gegenwart von Blausäure grün oder mehr oder weniger blau, je nach der Menge des sich bildenden Berlinerblau's, das sich oft erst nach ein bis zwei Tagen als flockiger Niederschlag absetzt. Bei Ausführung dieser Reaction ist besonders darauf zu achten, dafs nicht zu viel Natronlauge zugesetzt werde, weil dadurch die Deutlichkeit der Reaction beeinträchtigt wird. Diese Reaction ist sehr empfindlich, jedoch nicht ganz so empfindlich wie die Rhodanreaction, mit der noch $^1/_{5000}$ g Blausäure nachweisbar ist. Die Dragendorff'sche Reaction mit Alkali und Pikrinsäure und Erwärmen auf 50 bis 60°, wobei blutrothe Färbung eintritt, ist nicht nur weniger empfindlich als die beiden anderen Reactionen, sondern es geben einerseits manche reducirende Körper dieselbe Reaction, andererseits destillirtes Wasser allein bei längerem Kochen mit Alkali und Pikrinsäure. Besser als diese Reaction erwies sich die auf Bildung von Kupfercyanür beruhende, die am besten gelingt, wenn dabei wenig Natron und keine Temperaturerhöhung in Anwendung gebracht wird. Almén beschreibt ferner ein von Ihm und Eckmann früher angegebenes Verfahren zur Prüfung mittelst des Schönbein'schen Kupfersulfatpapiers und Eintreiben von Luft. Damit läfst sich noch ein Theil Blausäure in 3000000 Th. Flüssigkeit nachweisen. Bei Anwendung dieses Verfahrens

darf die zu benutzende Kupferlösung nicht über 1/4 procentig sein. Diese Methode ist für sich allein nicht beweisend, sondern kann nur als Vorprüfungsmethode dienen. Ferner ist es bei Isolirung der Blausäure aus dem Mageninhalt bei alkalischer Reaction der Massen gleichgültig, welche Säure man zum Ansäuern gebraucht.

Berthelot (1) schlägt als neues Reagens auf Alkohol Benzoylchlorür vor, welches selbst mit lauwarmem Wasser sich nur äufserst langsam umsetzt, dagegen mit in Wasser enthaltenem Alkohol rasch in Benzoëäther übergeht, der sich mit dem überschüssigen Benzoylchlorür mischt und nachgewiesen wird durch Erhitzen von einem Tropfen des Chlorürs mit wässerigem Kali, wodurch das Chlorür sofort zersetzt, der Aether unverändert gelassen wird. Noch 1 Prom. Alkohol läfst sich durch den unzweideutigen Geruch des Aethers erkennen. Nachweis von Alkohol.

C. Tuchschmidt und O. Follenius (2) beobachteten, dafs Schwefelkohlenstoff sich nur mit absolutem Alkohol in jedem Verhältnisse mischen läfst, dafs aber die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Weingeist um so geringer ist, je mehr Wasser der Weingeist enthält. Diese Thatsache benutzten Sie zu einer neuen Methode der *Bestimmung des Alkoholgehaltes in wässerigem Weingeist*. Man erkennt den Punkt der vollständigen Sättigung des Weingeistes mit Schwefelkohlenstoff an einer milchigen Trübung, die der nächste Tropfen des letzteren in der Lösung hervorbringt. Die Temperatur bei den Versuchen darf nicht unter + 15° C. liegen. Ueber diesem Wärmegrade schwankt die Löslichkeit nicht bedeutend, unter 15° C. aber hat die Temperatur sehr grofsen Einflufs; bei der Abkühlung der bei + 15° C. gesättigten Lösung auf — 12° C. schied sich die Hälfte, bei einer Temperaturerniedrigung auf Alkoholometrie.

(1) Compt. rend. 73, 496; Chem. Centr. 1871, 584. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 583; Monit. scientif. [3] 1, 682.

Alkoholmetrie.

— 10° C. etwa der fünfte Theil des gelösten Schwefelkohlenstoffs wieder ab. Als die Verf. nun in 10 cbcm Weingeist von verschiedenem Gehalte bei 17° C. Schwefelkohlenstoff bis zur Sättigung eintrugen, kamen Sie zu Zahlen, welche in ein Coordinatensystem eingetragen eine Curve bildeten von der Formel :

$$y = \frac{1}{x}\left(s - \frac{c}{x + b}\right) \text{ und } x = \frac{(s - yb) + \sqrt{(s + yb)^2 + 4yc}}{2y}$$

worin $s = 1{\cdot}065$, $b = 0{\cdot}58$ und $c = 0{\cdot}592$ ist.

Berechnet man aus diesen Gleichungen y, d. h. die Anzahl Cubikcentimeter Schwefelkohlenstoff, welche in 10 cbcm eines Weingeistes von x Gewichtsprocenten gelöst wird, so stimmen die berechneten Werthe mit den durch den Versuch ermittelten beinahe vollständig überein; umgekehrt kann man nach der Gleichung x, d. h. den Gehalt eines Weingeistes in Gewichtsprocenten berechnen, wenn man y kennt.

Chloralhydratprüfung.

F. Versmann (1) theilt vergleichende Resultate der Bestimmung von Chloralhydrat mit Hilfe von Schwefelsäure und von Ammoniak mit. Der wahre Grund der unrichtigen Resultate, die man bei der Bestimmung erhält, ist in der Löslichkeit des Chloroforms in Wasser zu suchen und nicht in der weiteren Zersetzung desselben durch Ammoniak. Zur Bestimmung des Chloralhydrates werden 10 g statt der früher vorgeschlagenen grofsen Menge benutzt. Diese geben, wenn sie rein sind, 4·82 cbcm Chloroform. 5 cbcm Chloroform werden in ein enges in 0·1 cbcm getheiltes Röhrchen gebracht, etwas Wasser zugesetzt, verstopft, geschüttelt und erhitzt auf dieselbe Weise wie bei der Bestimmung des Chloralhydrates und zwölf Stunden stehen gelassen. Der Verlust betrug bei wiederholten Versuchen genau 0·2 cbcm. Genau derselbe Verlust wurde erhalten bei gleicher Behandlung mit starkem Ammoniak. Hiernach sind

(1) Pharm. J. Trans. [3] 1, 965.

Chloralhydratprüfung.

0·2 cbcm den beobachteten cbcm Chloroform zuzuzählen. Mit dieser Correction stimmen die Resultate der mit Hilfe von Ammoniak ausgeführten Chloranalyse mit der mit Schwefelsäure ausgeführten überein, wie eine vergleichende Zusammenstellung der nach beiden Methoden ausgeführten Bestimmungen lehrt. Doch ist die Bestimmung mit Hilfe von Schwefelsäure vorzuziehen, weil die Zersetzung des Chloralhydrates in Chloral und Wasser in wenigen Minuten vollendet ist.

Nach C. Müller (1) giebt die Methode der Bestimmung des Chloralhydrates durch Lösen desselben unter Anwendung von Wärme in Ammoniak oder kaustischen Alkalien ungenügende Resultate. Der Grund hiervon liegt in der theilweisen Zersetzung des Chloroforms in Chlorkalium und ameisensaures Kali nach der Gleichung $\text{ϴHCl}_3 + 4\text{KϴH} = \text{ϴHϴKϴ} + 3\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{ϴ}$. Alle Hitze ist deshalb zu vermeiden und es wird die Zersetzung am besten in einer Bürette vorgenommen, die in 0·1 cbcm getheilt ist und so, daſs 25 g Chloralhydrat leicht mit einer Schichte Kalilauge bedeckt werden können. Man läſst die Mischung unter sorgfältigem Schütteln 15 Minuten aufeinander einwirken. Nach einigen Stunden ist die Reaction beendet und beide Flüssigkeiten, Chloroform und ameisensaures Kali mit etwas kaustischem Kali, haben sich in zwei Schichten getrennt. Es ist nun nur nöthig die cbcm Chloroform abzulesen und mit dem spec. Gew. des Chloroforms (1·525 bei 32° F.) zu multipliciren, um zu dem Gewichte zu gelangen, aus dem die Procente berechnet werden können.

Nachweis von Phenol.

H. Landolt (2) benutzt das Bromwasser als ein auch sehr kleine Mengen von Phenol anzeigendes Reagens. Wird dasselbe im Ueberschuſs zu einer verdünnten wässerigen Phenollösung gefügt, so entsteht sogleich ein

(1) Chem. News **22**, 118. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 770.

Nachweis von Phenol.

gelblichweifser flockiger Niederschlag von Tribromphenol. Bei ungenügendem Zusatz von Bromwasser verschwindet die Fällung wieder. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten müssen vorher annähernd neutralisirt werden, so dafs sie höchstens schwach sauer sind. Das Verfahren kann auch zur quantitativen Bestimmung des Phenols benutzt werden. Um zu erkennen, ob ein durch Bromwasser erhaltener Niederschlag von Phenol herrührt, wird derselbe abfiltrirt, ausgewaschen und in einem Reagensrohr mit etwas Natriumamalgam und Wasser unter Schütteln schwach erwärmt. Wird dann die Flüssigkeit in ein Schälchen abgegossen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so tritt bei Anwesenheit von Phenol der bezeichnende Geruch desselben auf und zugleich scheidet sich dasselbe in öligen Tröpfchen ab. Sind höchst geringe Spuren von Phenol nachzuweisen, z. B. in einem Brunnenwasser, welches auf eine schwache Beimengung von Gaswasser zu prüfen ist, so wird eine gröfsere Menge von Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen und die zuerst übergehenden Portionen mit Bromwasser versetzt.

Carbolsäureprüfung.

G. Leube (1) bestimmte den Gehalt von roher Carbolsäure an reiner, indem Er unmittelbar vor der Prüfung 0·25, 0·20, 0·15, 0·10 g reine Säure in 10 cbcm Wasser löste, zu jeder Lösung 10 Tropfen reiner Eisenchloridlösung (1 : 9) setzte und diese Lösungen in Gläser in eine Reihe stellte. Von der zu prüfenden rohen Carbolsäure wog Er 5 g in ein Glas, in dem 100 cbcm Wasser enthalten waren, schüttelte tüchtig, liefs einige Zeit stehen bis der Theer sich oben gesammelt hatte. Von dieser Lösung pipettirte Er 10 cbcm in ein Glas, setzte 10 Tropfen Eisenchloridlösung zu und verglich dann die Färbung mit den Probelösungen. Eine rohe Carbolsäure enthielt nach dieser Prüfungs-

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 20, 574.

methode 40 Proc. und zwei je 30 Proc. reiner Carbolsäure, während bei zwei anderen Sorten die Reaction gar nicht eintrat, diese danach so wie auch nach anderen Eigenschaften gar keine wirkliche Carbolsäure zu enthalten schienen. Wesentlich ist, dafs die Probelösungen erst dargestellt werden, nachdem die Untersuchungslösung dargestellt ist.

Reaction auf freie Phenolhydroxyle in aromatischen stickstofffreien Verbindungen.

H. Schiff (1) schlägt zur Beurtheilung, ob stickstofflose aromatische Verbindungen freie Phenolhydroxyle enthalten, die Anwendung von verdünnter Eisenchloridlösung vor. Alle freie Phenolhydroxyle enthaltenden Verbindungen werden durch Eisenchlorid gefärbt, während diejenigen Verbindungen, die entweder keine freien Phenolhydroxyle enthalten oder in denen der Wasserstoff derselben durch andere Gruppen vertreten ist, nicht gefärbt werden. Man erhält eine violette Färbung bei Phenol, Salicylsäure, Kresolinsäure, Salicylaldehyd, Gaultheriaöl, Saligenin, Phenylschwefelsäure u. s. w. Blaue Färbung geben : Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, viele Gerbsäurederivate, Arbutin. Grüne Färbung geben viele Gerbstoffe, Aesculetin, Paräsculetin. Rothe und rothviolette Färbung tritt ein mit Phloridzin, Phloretin, Nitrosalicylsäure, Tyrosin und einigen anderen. Keine Färbung geben Pikrinsäure, Dinitrohydrochinon, Dimethylsalicylat, Amygdalin, Salicin, Helicin, Diarbutin, Acetylgallussäure, Mandelsäure, die Acetyl- und Benzoylderivate der sämmtlichen vorstehenden Glycoside, Aethylsalicylol u. s. w. Diese Zusammenstellung ergiebt nun 1) dafs die mit Eisenchlorid färbenden aromatischen stickstofflosen Verbindungen nach unseren heutigen Formeln freie Phenolhydroxyle enthalten; 2) dafs die Reaction verschwindet, sobald der Wasserstoff der Hydroxyle durch andere Gruppen ersetzt ist; 3) dafs Nitroderivate die

(1) Ann. Chem. Pharm. **159**, 164; Zeitschr. Chem. 1871, 535 Bull. soc. chim. [2] **16**, 268.

Reaction entweder nicht oder nur in sehr vermindertem Grade zeigen; 4) dafs die Intensität der Färbung im Zusammenhang mit der Anzahl der Hydroxyle zu stehen scheint, denn die violett färbenden Körper enthalten nur ein Hydroxyl, während die tiefblau und fast schwarz färbenden mehrere Hydroxyle enthalten. Im Allgemeinen ist nach Schiff zu beachten, dafs man zur Anstellung der Eisenreaction besser verdünnte Lösungen der Körper und des Eisenchlorids anwendet; dafs die Lösungen nicht zu sauer sein dürfen, jedenfalls aber nie alkalisch; ferner dafs alkalische Lösungen öfters die Reaction nicht geben, wo sie bei wässerigen eintritt.

Bleizuckerprüfung.

H. Seward (1) erwähnt, dafs zwei Arten von Bleizucker gewöhnlich in den Handel gebracht werden, der eine compact und sehr schwer, der andere in losen krystallinischen Massen. Der erstere ist basischer und wird billiger bezahlt als der letztere, er kann demselben leicht beigemengt sein. Zur Prüfung des Bleizuckers wendet Er seit längerer Zeit folgendes Titrirverfahren an. In eine Flasche von etwa 12 Unzen Inhalt werden 100 Gran der Probe in 4 Unzen destillirtem Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst. Dann wird Lackmuslösung zugesetzt und eine titrirte Sodalösung sehr langsam zufliefsen gelassen. Der entstehende Niederschlag stört das Erkennen des Endes der Reaction durchaus nicht, ein Tropfen Sodalösung im Ueberschufs ändert die Purpurfarbe des neutralen Lackmus in Blau. Wie bei allen Titrationen erhält man das beste Resultat, wenn eine zweite Bestimmung vorgenommen wird.

Schmierseifenprüfung.

N. Gräger (2) wiegt zur Untersuchung der Schmierseifen auf ihren Gehalt an Alkali und Oel oder Fett 25 bis 30 g der Seife ab, bringt sie in ein Becherglas von

(1) Chem. News **23**, 102. — (2) Dingl. pol. J. **201**, 174; Pol. Notizbl. **26**, 177.

etwa 300 cbcm Inhalt, setzt 150 cbcm Wasser zu und erwärmt gelinde bis zur erfolgten Auflösung. Die erkaltete Seifenlösung vermischt man mit so viel Kochsalzlösung, dafs eine Natronseife entsteht und diese sich auch abscheidet. (Das Kochsalz darf keine Erdsalze enthalten, eine Bedingung, der reines Steinsalz genügt.) Die breiförmig abgeschiedene Seife bringt man auf ein Papierfilter und wäscht sie hier mit einer kalten Kochsalzlösung so weit aus, dafs das Waschwasser nur noch schwach alkalisch reagirt. Alle Schmierseifen haben einen mehr oder weniger grofsen Ueberschufs an Alkali. Diefs findet man seiner Menge nach, wenn man die vereinigten Waschwässer oder einen gemessenen Theil derselben mit Normalsäure titrirt. Die auf dem Filter zurückgebliebene Seife spült man mittelst einer Spritzflasche, die Kochsalzlösung enthält, in ein Becherglas. Je nach der zum Versuch angewendeten Menge Seife kennt man auch annähernd den Gehalt derselben an Alkali, dem entsprechend man zur Seife Vierfach-Normalsalzsäure hinzufügt, da die Seife durch Normalsäure nur sehr langsam zersetzt wird. Man erwärmt im Wasserbade bis zur völligen Zersetzung und Trennung des Fettes von der Salzlösung und läfst nun erkalten. Gewöhnlich erstarrt hierbei das Fett so weit, dafs es sich von der Salzlösung abheben läfst; sollte das nicht geschehen, so fügt man eine gewogene Menge Stearin oder Paraffin zu und schmilzt wieder. Nach dem Umschmelzen und Trocknen wird der Oelkuchen gewogen. Durch Titriren der sauren Flüssigkeit von der Zerlegung der Seife mittelst Normalalkali erfährt man den Gehalt der Seife an gebundenem Alkali und durch Wägen des getrockneten Oelkuchens den Gehalt der Seife an Fettsäuren.

Schmierseifenprüfung.

Hager (1) hält von zwei von Ihm zur Prüfung der Citronensäure auf beigemengte Weinsteinsäure benutzten Ver-

Citronensäureprüfung auf Weinsäure.

(1) Dingl. pol. J. **202**, 387; Bull. soc. chim. [2] **16**, 370.

Citronensäureprüfung auf Weinsäure.

fahren folgendes für das beste. Eine Lösung von 4 g geschmolzenem Aetzkali in 60 cbcm Wasser wird mit 30 cbcm 90 procent. Weingeist gemischt; diese Flüssigkeit gieſst man auf einen oder zwei gläserne Teller mit flachem Boden, so daſs die Flüssigkeitschichte ungefähr eine Höhe von 6 mm hat und legt in die in Ruhe erhaltene Flüssigkeit in gewisser Ordnung und 3 bis 5 cm von einander entfernt einzelne kleine und groſse Krystalle der zu prüfenden Citronensäure. Der Teller steht auf einer dunklen Unterlage und darf nicht erschüttert werden. Nach zwei bis drei Stunden findet man die Citronensäurekrystalle ganz oder zum gröſsten Theile aufgelöst, an ihrer Stelle ein kleines zartes staubähnliches Fleckchen. Der Weinsäurekrystall erscheint dagegen nur zum geringen Theil gelöst, weiſslich trüb, von einem Bart weiſslicher spieſsiger Kryställchen eingefäſst und von einem Haufwerk kleiner aneinander liegender Krystallgruppen oder einer dünnen breiten Krystallschichte umgeben. Die Citronensäurekrystalle erscheinen nach mehreren Minuten der Einwirkung der alkalischen Flüssigkeit klarer und durchsichtiger, die Weinsäurekrystalle trübe und weiſslich.

Citronensäurebestimmung.

J. Creuse (1) gründet eine Bestimmung der Citronensäure mittelst Baryt auf die Thatsache, daſs Alkalicitrate und -acetate und Baryumacetat in Alkohol vom spec. Gew. 0·908 leicht löslich sind, während Barytcitrat darin vollständig unlöslich ist und, wenn die auf einander einwirkenden Flüssigkeiten neutral sind, stets durch doppelte Zersetzung in der Form des neutralen Citrats $3 BaO, C_{12}H_5O_{11}$ mit wechselnder Wassermenge gefällt wird.

Gerbsäurebestimmung.

C. Neubauer (2) hat eine umfassende Arbeit veröffentlicht über die quantitative Bestimmung des Gerbstoffgehalts der Eichenrinde. Er benutzt die von Ihm ein

(1) Am. Chemist 1871, 1, 424. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 1 bis 40; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 495; Zeitschr. Chem. 1871, 405; Bull. soc. chim. [2] 16, 180.

wenig modificirte Methode von Löwenthal (1). Der Einwirkung der meisten anderen in der Eichenrinde enthaltenen Stoffe auf Chamäleon wird durch gehörige Verdünnung vorgebeugt. Dagegen wirkt die im Eichenrindenauszuge von Löwe (2) nachgewiesene Pectinsäure allerdings auf Chamäleon. Ihr störender Einflufs läfst sich aber durch den Umstand beseitigen, dafs durch reine Thierkohle die Gerbsäure vollständig entfernt wird, die Pectinsäure dagegen nicht. Man titrirt daher einen Theil des Auszuges direct, einen anderen erst nach Behandlung mit Thierkohle; die Differenz beider Resultate giebt den Gerbsäuregehalt an. Das erwähnte Verfahren pafst weniger gut oder gar nicht für Gerbmaterialien, die auch Gallussäure enthalten, da diese ebenfalls durch Chamäleon oxydirt (3) und auch durch Kohle der wässerigen Lösung in ganz erheblicher Menge entzogen wird. — Die Wagner'sche (4) Methode liefere absolut unbrauchbare falsche Resultate und demnach sei die von Büchner (5) nach derselben ausgeführte Untersuchung vollständig werthlos. — Schliefslich bespricht Neubauer die verschiedenen Verfahren zur Extraction der Eichenrinde. Gerbsäurebestimmung.

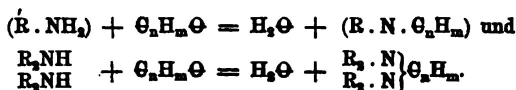
Günther (6) giebt eine Beurtheilung der analytischen Methoden, welche zur Bestimmung des in Catechu, Ratanhia, Kino und einigen anderen gebräuchlichen Droguen vorhandenen Gerbstoffs zur Verfügung stehen. Nach Seinen Versuchen liefern die verschiedenen Verfahren bei Anwendung auf die vorbezeichneten Gerbstoffe nicht übereinstimmende Resultate, wie sich bei der Verschiedenheit der Gerbstoffe in ihrer Zusammensetzung und ihren Zersetzungsproducten erwarten liefs. Bezüglich der Einzel- Gerbstoffbestimmung.

(1) Jahresber. f. 1860, 680. — (2) Jahresber. f. 1865, 748. — (3) Wie auch Čech gefunden hat, Jahresber. f. 1867, 863. — (4) Jahresber. f. 1866, 819. — (5) Jahresber. f. 1867, 868. — (6) Russ. Zeitschr. Pharm. 9, 161, 194, 225; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 20, 214 bis 238, 360 bis 392; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 395.

ergebnisse der Günther'schen Untersuchung mufs auf das Original verwiesen werden.

**Volumetrische Bestimmung des typischen Wasserstoffs in Ammoniakbasen.**

H. Schiff (1) benutzt zur Bestimmung des typischen Wasserstoffs in den Ammoniakbasen ihr Verhalten gegen Aldehyde. Wirken Aldehyde auf primäre und secundäre Amine ein, so finden Zersetzungen statt, die sich durch folgende allgemeine Gleichungen ausdrücken lassen :



$$(\acute{R}.NH_2) + \Theta_nH_m\Theta = H_2\Theta + (R.N.\Theta_nH_m) \text{ und}$$

$$\begin{matrix} R_2NH \\ R_2NH \end{matrix} + \Theta_nH_m\Theta = H_2\Theta + \left.\begin{matrix} R_2.N \\ R_2.N \end{matrix}\right\}\Theta_nH_m.$$

Diese Reactionen vollziehen sich schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur so vollständig, dafs in einzelnen Fällen das ausgeschiedene Wasser bis auf ein Geringes der berechneten Menge entsprach. Der sich für diesen Zweck am besten eignende Aldehyd ist der Oenanthaldehyd, dessen Molekularvolum nach Schiff 139 ist. 139 Volume Oenanthol scheiden nach obigen Gleichungen zwei Atome Wasserstoff in der Form von Wasser ab, 0·7 cbcm entsprechen also 0·01 g Wasserstoff. Wägt man das Molekulargewicht einer Base oder dessen Multiplum in Centigrammen ab, so geben je 0·7 cbcm der zur vollständigen Reaction verbrauchten Oenantholmenge ein Atom typischen Wasserstoff an. Löst man 69·5 cbcm Oenanthol in Benzin zu 100 cbcm, so entspricht jeder cbcm einem cg typischen Wasserstoffs. Der Versuch wird folgendermafsen ausgeführt. In einem kleinen Reagenscylinder wägt man 2 bis 4 g der Base ab, löst dieselbe in dem zwei- bis dreifachen Volum Benzin, fügt einige g geschmolzenen Chlorcalciums in erbsengrofsen Stücken zu und läfst nun das Oenanthol oder dessen Lösung in Benzin aus einer gut calibrirten, in $^1/_{50}$ cbcm getheilten Bürette tropfenweise zufliefsen. Jeder Tropfen bringt durch Wasserausscheidung eine starke

(1) Ann. Chem. Pharm. **159**, 158; Zeitschr. Chem. 1871, 534; Bull. soc. chim. [2] **16**, 263.

Trübung hervor, welche durch Chlorcalcium bei schwachem Schütteln sofort beseitigt wird. Sobald das Oenanthol keine Trübung mehr bewirkt, ist der Versuch beendet. Wesentlich ist es bei dem Versuche, geschmolzenes und nicht nur eingetrocknetes Chlorcalcium anzuwenden, weil sich die Base leicht in letzteres imbibirt und so der Einwirkung des Oenanthols entzogen wird. Ferner ist es zweckmäſsig, das Chlorcalcium erst nach den ersten Tropfen Oenanthol zuzusetzen, weil sich sonst das erstere mit der Benzinlösung umkleidet und so die Wasserabsorption erschwert wird. Vor der Hand ist diese Methode nur für Monamine und Diamine verwendbar.

W. Procter (1) bespricht verschiedene Methoden zur Bestimmung des Morphiumgehalts im Opium. Opiumprüfung.

J. Miller (2) benutzt die Eigenschaft des Morphiums, aus Jodsäure Jod in Freiheit zu setzen, um seine Menge im Opium zu bestimmen. Das frei gemachte Jod wird dann in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer Jodlösung in Schwefelkohlenstoff von bestimmtem Gehalt verglichen. Derselbe hat sich durch Versuche überzeugt, daſs von den Opiumalkaloïden allein noch Narceïn die Eigenschaft besitzt, aus Jodsäure Jod frei zu machen, und auch dieses erst, nachdem dasselbe mit Kali oder Kalk erhitzt wurde.

W. Stein (3) fand, daſs eine Lösung von 1 Th. Morphium in 20000 Th. Wasser beim Schütteln mit Jodsäure und Chloroform letzteres nur so wenig färbt, daſs die Färbung nur eben noch zu erkennen ist. Auf diese Beobachtung gründet Er eine colorimetrische annähernde Bestimmungsmethode des Morphiums im Opium. Da jedoch noch andere Bestandtheile des Opiums aus Jodsäure Jod abzuscheiden vermögen, so müssen dieselben zuerst entfernt werden, was mit Hilfe von Kupferoxyd-

(1) Pharm. J. Trans. [3] **1**, 805. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **2**, 465. — (3) Arch. Pharm. [2] **148**, 150.

salzen gelang. Den Morphiumgehalt einer gegebenen Lösung von bekanntem Gewicht kann man dann finden, wenn man dieselbe mit bekannten Wassermengen so lange verdünnt, bis die Grenze der obigen Reaction erreicht ist.

Chinarindenprüfung.

E. J. de Vry (1) benutzt das verschiedenartige Ablenkungsvermögen der Chinaalkaloïde zur Werthbestimmung der Chinarinden. Bis jetzt sind vier Chinaalkaloïde bekannt, deren Polarisationsvermögen folgende sind :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chinin in alkoholischer Lösung | [a] j = 184°·35, | linksdrehend. | Nach de Vry und Alluard. |
| „ „ saurer „ | [a] j = 287°·16 | „ | Nach de Vry und Alluard. |
| Chinidin in alkohol. Lösung | [a] j = 250°·75, | rechtsdrehend. | Pasteur. |
| „ „ saurer „ | [a] j = noch nicht bestimmt. | | |
| Cinchonin in alkohol. Lösung | [a] j = noch nicht bestimmt. | | |
| „ „ saurer Lösung | [a] j = 190°·40, | rechtsdreh. | Bouchardat. |
| Cinchonidin in alkohol. Lösung | [a] j = 144°·61, | linksdrehend. | Pasteur. |
| „ „ saurer „ | [a] j = noch nicht bestimmt. | | |

Aufser diesen vier Alkaloïden kommt in Chinarinden noch ein fünftes vor, welches amorph und in Aether löslich ist und dessen Salze gleichfalls amorph sind. Nach de Vry ist dasselbe leicht rechtsdrehend, doch gelang es Ihm bis jetzt nicht, das Ablenkungsvermögen genau zu bestimmen. Es können nun bei der optischen Untersuchung der Rinden drei Fälle vorkommen : 1) Die Lösung der Alkaloïde zeigt sich inactiv. Dieser Fall wird eintreten, wenn das Verhältnifs der Alkaloïde in der Rinde derart ist, dafs die rechts und links drehenden ihr Drehungsvermögen gegenseitig aufheben. 2) Die Lösung wird rechtsdrehend sein, wenn vorwiegend Chinidin, Cinchonin oder amorphes Alkaloïd vorhanden ist. 3) Die Lösung wird linksdrehend sein, wenn vorwiegend Chinin oder Cinchonidin vorhanden ist. Bedenkt man nun, dafs von diesen fünf Alkaloïden zwei, Chinin und die amorphe Base, in

(1) Pharm. J. Trans. [3] [illegible], 1 u. 621.

Aether leicht löslich sind, so mufs der in Aether unlösliche Theil die Polarisationsebene nach Ausziehen der in Aether löslichen Alkaloïde anders drehen, als vorher. Diese verschiedene Drehung kann in drei Richtungen stattfinden : 1) Es zeigt sich keine Drehung der Polarisationsebene, wenn der in Aether unlösliche Theil genug Cinchonidin enthält, um das entgegengesetzte Drehungsvermögen des Cinchonins zu neutralisiren. 2) Rechtsdrehend, wenn der in Aether unlösliche Theil aus Cinchonin oder Chinidin oder aus beiden besteht, oder wenn die Menge derselben gröfser ist, als die des Cinchonidins. 3) Linksdrehend, wenn der in Aether unlösliche Theil vollständig oder fast ganz aus Cinchonidin besteht. Die grofse Schwierigkeit dieser Art der Prüfung liegt in der schwierigen Darstellung nicht zu gefärbter Alkaloïdauszüge. Am wenigsten gefärbt erhält man dieselben folgendermafsen. Nach Wägung der Gesammtmenge der Alkaloïde werden dieselben in schwacher Essigsäure gelöst und zur Lösung wenige Tropfen Bleiessig gegeben. Nach Ausfällung des Bleies durch Schwefelwasserstoff wird filtrirt und die Alkaloïde mit Natriumhydroxyd gefällt. Nach dem Waschen und Trocknen des Niederschlags wird zur Darstellung der Lösung zum optischen Versuch geschritten. Das Gewicht eines Theils der Alkaloïde sei p. Dieses wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und das Volum der Lösung bestimmt, es sei V. Dasselbe wird sofort in die 100 mm lange Prüfungsröhre filtrirt, dieselbe völlig ausgefüllt und geschlossen. Die Lösung mufs aber völlig klar sein. Sind nun die Alkaloïde in einem solchen Verhältnifs, dafs die Lösung die Polarisationsebene nicht verändert, so wird $0^0$ notirt. Im anderen Fall sei das Drehungsvermögen nach rechts oder links $a^0$. Diefs sind die nöthigen Daten zur Berechnung des Drehungsvermögens = (a) j der gemischten Alkaloïde nach der Formel :

Chinarindenprüfung.

$$(a)\,j = \frac{a\,.\,V}{p}$$

rechts oder links drehend. Nach dieser Bestimmung wird

Chinarindenprüfung.

ein zweiter Theil der Alkaloïde mit Aether behandelt und die Abweichung des in Aether unlöslichen Theils auf dieselbe Weise bestimmt. Nach diesen beiden Bestimmungen erhält man zwei Daten, die trotz der Unvollkommenheit dieser Methode doch wichtige Anhaltspunkte zur Werthbestimmung der Chinarinden geben. De Vry räth in einer weiteren Abhandlung über diesen Gegenstand, den zwei Bestimmungen noch die der in Aether löslichen Alkaloïde zuzufügen.

Nach O. Hesse (1) reicht die Beobachtung der Ablenkung der Polarisationsebene, welche die Gesammtheit der Alkaloïde der Chinarinden einerseits und der in Aether schwer lösliche Antheil derselben andererseits bewirkt, nicht aus, wie de Vry meint, um daraus auch nur annähernd ein richtiges Urtheil über den Werth der Rinde fällen zu können, wenn, wie Hesse annimmt, de Vry beabsichtigt, den Werth der Chinarinden allein auf deren Gehalt an Chinin zu bemessen. Uebrigens ist noch allein der Wirkungswerth [α] für Chinin und Chinidin richtig ermittelt worden, nämlich für :

Chinin in alkoholischer Lösung $\alpha j = -184^{\circ}\!,85$, nach de Vry und Alluard.

Chinidin in alkoholischer Lösung $\alpha j = -113^{\circ}$, nach Scheibler.

während [α] bei den anderen Chinaalkaloïden, dem Conchinin und Cinchonin, bezüglich der Richtigkeit noch zu wünschen übrig läfst. Nach de Vry und J. Jobst findet sich in den Javarinden eine amorphe Base und nach Hesse's eigenen Beobachtungen in den Neilgherryrinden nicht selten Paridin, beides Substanzen, deren optisches Verhalten unbekannt ist, welche jedoch sicherlich Einflufs auf die Ablenkung des Chinins haben. Selbst aber in den Fällen, in denen beide amorphe Substanzen fehlten, nimmt Aether von Cinchonin und Chinidin gerade so viel auf,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 692; Arch. Pharm. [2] 148, 27.

dafs sich die zweite Beobachtung, d. h. die mit dem angeblich unlöslichen Antheil, von der Wahrheit ziemlich entfernen mufs. Der Chiningehalt wird sich wahrscheinlich in der Weise ermitteln lassen, dafs man die neutralisirte schwefelsaure Lösung sämmtlicher Chinabasen mit einem kleinen Ueberschufs von weins. Kalinatron ausfällt und den aus Chinin und Chinidintartrat bestehenden Niederschlag nach vorheriger Auflösung in verdünnter Schwefelsäure auf seine Ablenkung prüft, da anzunehmen ist, dafs die grofse Differenz, die beide Basen für sich in Betreff von [α] zeigen, auch bei den Tartraten entsprechend stattfinden wird. Chinarindenprüfung.

C. Schacht (1) bespricht verschiedene Methoden der Bestimmung des Alkaloïdgehalts der Chinarinden, insbesondere eingehend auf diejenige von Hager (2) und auf eine von Ihm selbst empfohlene.

C. Mann (3) vertheidigt sich gegen einen Ausspruch von E. Thorey (4) und van der Burg (5), nach welchem die Trennungsmethode des Chinins vom Chinidin, welche Mann (6) vorgeschlagen, eine irrthümliche wäre. Derselbe giebt jedoch zu, dafs Er die Methode zur quantitativen Bestimmung der bezeichneten Chinabasen nicht mit der Schärfe behandelt habe, als es hätte geschehen sollen, woran der Mangel an Zeit die Ursache war. Trennung des Chinins von Chinidin.

K. Koch (7) verfährt zur Abscheidung des Curarins wesentlich nach Dragendorff's Methode. Die zu untersuchenden gehörig zerkleinerten Organe versetzte Er bis zur dünnflüssigen Breiconsistenz mit destillirtem, durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Die sauren wässerigen Auszüge wurden unter wiederholtem Umrühren 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 40 bis 50° digerirt, darauf Nachweis von Curarin.

(1) Arch. Pharm. [2] 147, 97. — (2) Jahresber. f. 1869, 942. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. 10, 362. — (4) Daselbst 230. — (5) Jahresber. f. 1865, 737. — (6) Jahresber. f. 1868, 707. — (7) Chem. Centr. 1871, 232; Russ. Zeitschr. Pharm. 9, 719.

Nachweis von Curarin.

colirt, der ausgedrückte Breirückstand im Colatorium wieder bis zur dünnflüssigen Breiconsistenz mit schwefelsäurehaltigem Wasser versetzt, wie früher digerirt, colirt und die vereinigten Colaturen im Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft. Die so erhaltenen Flüssigkeiten wurden mit dem drei- bis vierfachen Volum Alkohol versetzt und unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen, darauf filtrirt und der Weingeist abdestillirt. Die erkaltete wässerige Flüssigkeit wurde filtrirt und zwei Stunden lang mit dem halben Volum Amylalkohol geschüttelt, um die Verunreinigungen zu entfernen. Nach Scheidung der beiden Flüssigkeitsschichten wurde der Amylalkohol mit einem Scheidetrichter getrennt und diese Operation wiederholt. Darauf wurde die saure wässerige Flüssigkeit zur Syrupdicke eingeengt, mit etwa 2 Unzen Alkohol von 95° versetzt, nach anhaltendem Umrühren filtrirt, zum Filtrat einige Tropfen Barytwasser zugesetzt, Kohlensäure eingeleitet und wieder filtrirt. Der Alkohol wurde darauf im Wasserbade verdunstet und der Rückstand in 10 bis 15 cbcm Wasser gelöst. Die Auszüge der verschiedenen Organe waren gelb oder braunroth gefärbt, mit Ausnahme der Nieren, deren Auszug gewöhnlich eine hellere Farbe zeigte. Hatte man es mit Fäces, Blut oder Erbrochenem zu thun, so wurde Glaspulver hinzugesetzt und dann ohne Weiteres auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde dann im Mörser fein gepulvert, mit schwefelsäurehaltigem Wasser übergossen und behandelt, wie es bei den Organen angegeben worden. Die vereinigten Colaturen wurden zur Trockne eingedampft, der Rückstand in destillirtem Wasser aufgenommen und filtrirt. Bei den Fäces trat nun wieder dieselbe Behandlung ein wie bei den Organen. Beim Blut wurde das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, das Filtrat abgedampft und der strohgelbe klare Rückstand in 10 cbcm Wasser gelöst. Den Harn versetzte man, so lange ein Niederschlag gebildet

wurde, mit Barytwasser, fügte Glaspulver zu bis zum dünnen Brei und dampfte auf dem Wasserbad zur Trockne. Das Glaspulver wurde dann fein zerrieben in Flaschen gebracht, mit absolutem Alkohol übergossen und drei Tage lang unter öfterem Schütteln digerirt. Dann wurde filtrirt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand in destillirtem Wasser gelöst, Kohlensäure eingeleitet und das Filtrat mit Amylalkohol zwei Stunden lang geschüttelt. Nach dreimaliger Behandlung mit Amylalkohol wurde die Harnportion abgedampft und der Rückstand in 10 cbcm Wasser gelöst, wobei stets eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit erhalten wurde. Bezüglich der Auffindung des Curarins in den Flüssigkeiten giebt Koch wie die meisten Toxicologen mehr auf die physiologischen Reactionen, als auf die chemischen. Er theilt folgende hauptsächlichsten chemischen Reactionen mit: *1) Concentrirte Schwefelsäure:* $^1/_4$ bis $^1/_2$ cbcm derselben wurden mit 0·00006 g Curarin, das durch Verdunsten einer geeigneten Lösung neben Schwefelsäure auf einem Uhrgläschen ausgeschieden war, versetzt. Es trat dabei sogleich Rothfärbung ein, die beim Stehen dunkler wurde, nach vier Stunden in Rosenroth überging und diese Färbung noch am andern Tage zeigte. Strychnin bleibt unverändert. Wurde statt concentrirter Schwefelsäure das zweite oder dritte Hydrat angewendet, so trat die Rothfärbung nur spurenhaft ein und war sehr undeutlich. *2) Verdünnte Schwefelsäure:* Abgedampfte Lösungen von Curarin wurden in Uhrgläschen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 50) übergossen und im Wasserbade abgedampft. Die saure Flüssigkeit blieb Anfangs völlig ungefärbt, als sie jedoch fast abgedampft war wurde sie röthlich, kurze Zeit darauf purpurfarben, welche Farbe schließlich in Schwarz überging. Entfernt man das Uhrglas wenn sein Inhalt purpurroth ist vom Dampfbad, so ist die Farbe noch ein bis zwei Stunden deutlich sichtbar. Fügt man der purpurroth gefärbten Flüssigkeit chroms. Kali hinzu, so verschwindet das Purpurroth sofort, ohne eine Blaufärbung

Nachweis von Curarin.

Nachweis von Curarin.

zu zeigen. *3) Schwefelsäure und chroms. Kali* : Die zu untersuchende Substanz wurde auf einem Uhrglas mit etwa ½ cbcm concentrirter Schwefelsäure übergossen, ein Glasstab in eine Lösung von chroms. Kali getaucht und mit der so befeuchteten Spitze des Glasstabes die saure Flüssigkeit umgerührt. Wo der Glasstab herumgefahren war, wurden zuerst braunroth gefärbte Fäden sichtbar, die sich rasch blau färbten, allmälig roth wurden und diese Färbung mehrere Stunden, ja Tage behielten. Bei 0·00006 g Curarin trat diese Färbung nicht deutlich ein, wohl aber bei 0·00012 g. — In Chloroform ist das Curarin wenig löslich, doch aber so viel, dafs die Löslichkeit zur Hervorbringung der Farbenreactionen ausreicht. In Amylalkohol, Benzin und Petroleumäther scheint Curarin aber nicht löslich zu sein; denn die Rückstände dieser Lösungsmittel gaben weder farbige noch physiologische Resultate, gleichgültig ob das Curarin in saurer oder alkalischer Flüssigkeit mit diesen geschüttelt wurde. Curarin wirkt gewöhnlich schwächer als das Curare. Der Nachweis des in den Magen gebrachten oder subcutan eingespritzten Curarins gelingt durch chemische Reactionen sowohl in tödtlich als auch in chronisch verlaufenden Fällen. Bei Curarinvergiftungen, die tödtlich enden, gelingt die Nachweisung im Harn sowie in allen Organen. Im Blut gelang sie nur einmal. Bei chronisch verlaufenden Vergiftungen ist das Curarin im Erbrochenen, im Harn und den Fäces zwei bis drei Tage lang nachweisbar, in den Fäces sogar nach subcutaner Injection. Die Leber, der Magen, das Herz und die Lungen sind in gerichtlichen Fällen die Organe, die am meisten Erfolg zur Feststellung einer Curarinvergiftung versprechen.

Nachweis von Strychnin.

W e n z e l l (1) zieht als empfindlichste Farbeprobe auf

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 226 aus Americ. J. Pharm. 1870, 385.

Strychnin eine Lösung von 1 Th. übermangans. Kali in 2000 Th. Schwefelsäure der grünen Farbe wegen vor im Vergleiche zu der purpurrothen wässerigen Lösung.

Nach Versuchen von Stammer (1) ist die Anwendung von Kohle bei Zuckerbestimmungen zur Entfärbung und Reinigung der Lösungen unstatthaft, indem die allgemein verbreitete Meinung der Nichtabsorption des Zuckers eine irrthümliche ist. Zucker-bestimmung.

P. Casamajor (2) stellte darauf fest, dafs die Absorption des Zuckers aus Lösungen durch Thierkohle einen Fehler von 0·2 bis 0·6 Proc. veranlafste, welcher Betrag bei optischen Zuckerproben innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler fällt. — Derselbe (3) fügt den Zuckerlösungen zur Entfärbung solche Salze zu, welche mit Bleisubacetat dichte, den Farbstoff mit niederreifsende Niederschläge geben, wie Chloride, Sulfate, Phosphate, Jodide.

G. H. Gill (4) fand, dafs Zuckerlösungen, die unter Anwendung von Bleizucker entfärbt wurden, ein ganz anderes Rotationsvermögen besitzen, so dafs die s. g. Polarisation des Syrups, der viel Invertzucker enthält, werthlos wird. Wird aber das Blei entfernt oder die Flüssigkeit angesäuert, so wird das ursprüngliche Rotationsvermögen wieder hergestellt. Wahrscheinlich wird eine Verbindung von Blei und Levulose gebildet, die rechtsdrehend ist. Wenn nun eine Invertzucker enthaltende Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Blei gelöst wird, so verliert derselbe ganz oder theilweise sein linksdrehendes Rotationsvermögen und die erste directe Lesung wird zu hoch. Wird nun die Lösung angesäuert und durch Kochen invertirt, so hat der ursprüngliche Invertzucker seine wahre linksdrehende Wirkung wieder erhalten, und wird zu demselben der Invertzucker, der von Rohrzucker herrührt, addirt, so giebt die Prüfung glykosehaltiger Zucker.

(1) Am. Chemist 1871, 1, 378. — (2) Daselbst 2, 167. — (3) Ebendaselbst 168. — (4) Chem. News 22, 139; Chem. Soc. J. [2] 9, 91.

Prüfung glykosehaltiger Zucker.

Ablesung einen zu hohen Gehalt an Rohrzucker. Dieser Schwierigkeit entgeht man durch Ansäuern der Flüssigkeit vor der ersten Lesung vermittelst einer starken Lösung von schwefliger Säure, welche den Vortheil besitzt, das Blei zu entfernen und die Flüssigkeit zu entfärben, während sie unfähig ist, den Rohrzucker in der Kälte in 24 Stunden zu invertiren. Die bleichende Kraft its so stark, daſs der schlimmste Syrup dadurch von strohgelber Farbe wird und überdieſs kann nachher die Invertirung vollführt werden ohne Farbenänderung, während bei der gewöhnlichen Methode die Flüssigkeit oft roth wird. Beim Titriren der Glucose mit Fehling'scher Lösung führt die Gegenwart des Blei's zu einem viel niedrigeren Resultat. Auch hier dient schweflige Säure zu seiner Entfernung und begünstigt nebenbei das Bestehen des Kupferoxyduls.

Syrupanalyse.

A. Vivien (1) erklärt alle bisher gebräuchlichen Verfahren der Analyse von Syrupen für falsch und beschreibt ein von Ihm angewandtes.

Mostprüfung auf Zucker.

Nach C. Weigelt (2) ist die Oechsle'sche Mostwage zu genauen Zuckerbestimmungen nicht ausreichend, sie giebt einfach das spec. Gewicht. Der Reductionstabelle der Oechsle'schen und der Klosterneuburgerwage schlieſst Weigelt eine Tabelle an, nach welcher Er die Grade Oechsle's in Zuckerprocente umrechnete.

Prüfung von Fruchtsäften.

H. Hager (3) giebt Unterscheidungsmerkmale der ächten und der künstlich gefärbten rothen Fruchtsäfte.

Weinprüfung.

Nach Lapeyrère (4) wird ein mit einer concentrirten Lösung von essigs. Kupferoxyd getränkter Filtrirpapierstreifen beim Eintauchen in einen mit *Blauholzextract* gefärbten Rothwein blauviolett, in nicht künstlich gefärbten Rothwein dagegen nur grau oder höchstens röthlichgrau.

(1) Chem. News **23**, 281; Am. Chemist 1871, 258; Chem. Centr. 1871, **1**, 455. — (2) Chem. Centr. 1871, 604. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 234. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 234 aus Pol. Centrbl. 1870, 944.

Nach Tuchschmid (1) enthält der Obstwein im Mittel von zahlreichen Bestimmungen 0·11 bis 0·40 Proc. $CaCO_3$, während der Kalkgehalt des Traubenweins höchstens 0·049 ausmacht. Durch eine Kalkbestimmung lasse sich demnach der Zusatz von Obstwein zu Traubenwein berechnen. Weinprüfung.

A. Metz (2) befreit zuvörderst das Bier durch Schütteln möglichst von Kohlensäure, bestimmt dann mittelst eines empfindlichen Aräometers bei 14° das spec. Gewicht. Alsdann werden 500 cbcm zur Verjagung des Weingeists bis auf $^1/_3$ eingekocht, nach dem Abkühlen wieder auf 500 cbcm mit Wasser aufgefüllt und abermals das spec. Gew. bestimmt. Aus beiden Bestimmungen läfst sich der Gehalt an Extract und an Alkohol berechnen. Bierprüfung, aräometrische.

A. Renard (3) gründet den Nachweis von Erdnufsöl im Olivenöl auf die Gegenwart von Arachinsäure in ersterem, welches aber zu mindestens 4 Proc. in der Mischung vorhanden sein mufs. Olivenölprüfung.

W. Stein (4) liefert einen Beitrag zur Erkennung der Farben auf Garnen und Geweben und zwar vorerst nur zur Erkennung der s. g. aufgefärbten, nicht aber der aufgedruckten. Mineralfarben, wie sie beim Zeugdruck Verwendung finden, sind dabei nicht berücksichtigt. Erkennung von Farbstoffen.

Huizinga (5) benutzt die Fähigkeit des Traubenzuckers, die Wolfram- und Molybdänsäure zu blauem wolframs. Wolframoxyd beziehungsweise zu molybdäns. Molybdänoxyd zu reduciren, zur Auffindung des Zuckers, sowie besonders zur Entdeckung desselben im normalen Harn. Die Wolframsäure wird nur in alkalischer Lösung Harnprüfung auf Zucker.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1870, 971; Zeitschr. anal. Chem. 1871, 231. — (2) Dingl. pol. J. **201**, 547; Chem. Centr. 1871, 816. — (3) Compt. rend. **73**, 1330. — (4) Zeitschr. Chem. 1871, 120; Chem. Centr. 1871, 22; Dingl. pol. J. **200**, 51. — (5) Zeitschr. Chem. 1871, 250 aus Arch. Physiolog. **3**, 496.

Harnprüfung auf Zucker. reducirt, die Molybdänsäure sowohl in alkalischer wie in saurer.

R. Maly (1) untersuchte, welche Harnbestandtheile die Trommer'sche Reaction auf Zucker im Harn beeinträchtigen, und fand diese im Kreatinin und Harnfarbstoff. Beide Substanzen wirken auf Kupferoxydul lösend ein. Dieses gelöste Kupferoxydul läfst sich durch Zusatz von etwas Zinkoxyd wieder abscheiden und bildet darauf einen gelben Ring. Um geringe Mengen von Zucker im Harn nachzuweisen räth Maly, letzteren stets durch Digeriren mit Thierkohle zu entfärben; der Kupfervitriol sei ferner der alkalisch gemachten Flüssigkeit so lange zuzusetzen, dafs ein kleiner Theil Kupferhydroxyd noch ungelöst sei und wäre dann bei nochmaligem Erhitzen auf die Gelbfärbung des Kupferoxyds zu achten. Die Empfindlichkeit einer reinen Zuckerlösung auf Kupfersalze ist aber dabei nicht zu erreichen.

J. Seegen (2) prüfte die gebräuchlichsten Methoden zur Nachweisung des Zuckers im Harne, um zu entscheiden, ob im normalen Harne Zucker enthalten sei oder nicht. Er kam zu dem Schlusse, dafs es uns an einem zuverlässigen Reagens fehlt, um sehr kleine im Harn gelöste Zuckermengen unzweifelhaft nachzuweisen und dafs der normale Harn keinen Zucker in der Menge enthalte, in welcher solcher unzweifelhaft nachgewiesen werden kann.

G. Campani (3) macht gelegentlich von Untersuchungen über diabetischen Harn darauf aufmerksam, dafs basisch essigs. Blei, das mit sehr wenig essigs. Kupfer versetzt ist, ein empfindliches Reagens auf Glucose abgiebt, umgekehrt aber basisch essigs. Blei und Glucose sich zur qualitativen Nachweisung kleiner Mengen von Kupfer ver-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 477; Zeitschr. anal. Chem. 1871, 382; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 601. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **64**, 9; Pharm. J. Trans. [3] **2**, 202. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 415.

wenden lassen. Zur Prüfung auf Glucose erhitzt man 5 bis 6 cbcm einer concentrirten Lösung von kupferhaltigem basisch essigs. Blei nahe zum Sieden und läſst dann etwas des zu prüfenden Harns auf die heiſse Lösung flieſsen. Enthält der Harn 0·5 Proc. Glucose, so beobachtet man eine rothe Färbung an den Berührungsstellen, enthält er nur 0·1 Proc., so tritt eine gelbe Färbung ein.

Salkowsky (1) macht Bemerkungen zur Harnanalyse. Harnanalyse.

Versetzt man nach M. Jaffé (2) eine farblose oder nur schwach gelb gefärbte Indicanlösung mit etwa einem gleichen Volum reiner Salzsäure und fügt darauf vorsichtig einige Tropfen Chlorkalklösung unter Umschütteln zu, so färbt sich das Gemisch augenblicklich intensiv blau und trübt sich durch ausgeschiedenen Indigo, der sich in einigen Stunden in Flocken vollständig abgesetzt hat. Eben so schön fällt die Reaction aus, wenn die Indicanlösung unrein ist, ja indicanreicher Harn, wie z. B. Pferdeharn, giebt ohne jede Vorbereitung eine eben so schnelle und vollständige Ausscheidung des blauen Pigments wie reine Lösungen des Indicans. Bei indicanarmen Flüssigkeiten, wie Menschen- und Hundeharn, erhält man während des Concentrirens durch Abdampfen die Reaction durch zeitweisen Zusatz von kohlens. Natron oder Kalkwasser fortwährend schwach alkalisch, damit das Indican sich nicht in saurer Lösung zersetze. Zur Entfernung fremdartiger, die Ausscheidung des Indicans verhindernder Stoffe eignet sich Eisenchlorid. Nachweis und Bestimmung des Indicans, insbesondere im Harn.

J. Lefort (3) bespricht die von Taylor empfohlene Nachweisung des Blutes mit Hilfe von Guajactinctur und Wasserstoffsuperoxyd, wodurch eine blaue Färbung der Flüssigkeit erzeugt wird. Dieses Reagens ist sehr schätzenswerth, wenn das Blut auf weiſsen Geweben sich befindet, Nachweis von Blut.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 248 aus Arch. f. patholog. Anat. **53**, 58. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 126 aus Arch. f. d. g. Physiologie **3**, 448. — (3) Monit. scient. [3] **1**, 800.

Nachweis von Blut.

die nicht durch andere Substanzen verunreinigt sind, doch müssen, um ganz sicher zu gehen, noch andere Reagentien die Anwesenheit des Blutes constatiren. Befinden sich Blutflecken aber auf gefärbten Stoffen oder auf solchen, die noch durch andere Substanzen, wie Nasenschleim oder Speichel, verunreinigt sind, so liefert diese Guajacreaction keinen Beweis für Anwesenheit von Blut, da auch andere Substanzen und namentlich die beiden angeführten eine Bläuung geben. Tritt aber durch Guajactinctur und Wasserstoffsuperoxyd mit dem zu untersuchenden Flecken gar keine Bläuung auf, so ist man sicher, daſs der betreffende Flecken frei von Blut ist.

J. W. Gunning (1) hat in Gemeinschaft mit J. van Geuns im essigs. Zink eine Substanz gefunden, die den Blutfarbstoff vollständig aus seinen selbst sehr verdünnten Lösungen ausfällt.

Milchprüfung.

Bei Anlaſs von Milchuntersuchungen wurde die Beobachtung gemacht, daſs die Beschaffenheit der Caseïntheilchen das spec. Gewicht der Milch beeinfluſst. Die Beschaffenheit des Caseïns hängt aber von der Länge des Aufbewahrens der Milch ab. Die Bestimmung des spec. Gewichts muſs mit frischer Milch vorgenommen werden, indem, wenn die Milch in verschlossenen Gefäſsen während zwei bis drei Tagen aufbewahrt wurde, das spec. Gewicht derselben sehr merklich fällt. Drei Milchproben, die vier Tage in verschlossenen Flaschen aufbewahrt wurden, lieferten bei der Bestimmung des spec. Gewichts, der Aschenmenge und der festen Bestandtheile folgende Zahlen :

| | Spec. Gew. bei 60° F. | Proc. fester Stoffe bei 212° F. getrocknet | Proc. an Asche |
|---|---|---|---|
| a. | 1·0004 | 11·34 | 0·94 |
| b. | 0·9960 | 10·48 | 0·75 |
| c. | 1·0184 | 8·92 | 0·66. |

(1) Chem. Centr. 1871, 37; Zeitschr. anal. Chem. 1871, 508. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 1, 606.

Diese Zahlen zeigen, dafs manchmal das höchste spec. Gewicht der Milch mit den geringsten Procenten an festen Stoffen zukommt. Um die Güte der Milch zu beurtheilen, liefert also die Bestimmung des spec. Gewichts allein keinen Anhaltspunkt, das Trocknen im Wasserbad und Wägen des Rückstandes darf nicht umgangen werden. Milchprüfung.

J. A. Wanklyn (1) empfiehlt, den Stickstoff des Caseïns in Ammoniak überzuführen und zur Prüfung der Milch dann das Ammoniak zu bestimmen. Caseïn liefert 6·5 Proc. Ammoniak. Nimmt man in normaler Milch 4 Proc. Caseïn an, so geben 100 Theile normale Milch 0·26 Proc. Ammoniak. Zur Prüfung der Milch werden 5 g derselben mit Wasser auf 500 cbcm verdünnt. Zu einer Analyse genügen 50 mg oder 5 cbcm der verdünnten Milch. Zuerst bringt man in eine tubulirte Retorte von 1 l Inhalt 400 cbcm Wasser, darauf 50 cbcm einer alkalischen Lösung von übermangans. Kali, dargestellt durch Lösen von 8 g krystallisirtem Permanganat und 200 g Kalihydrat in 1 l Wasser. Die Retorte wird darauf mit einem Liebig'schen Kühler verbunden und destillirt, bis eine Probe des Destillates mit Hilfe des Nefsler'schen Reagenses kein Ammoniak mehr erkennen läfst. Nun werden 50 cbcm der verdünnten Milch in die Retorte gebracht, dann noch 10 g Kalihydrat und 0·4 g übermangans. Kali, worauf alles Ammoniak überdestillirt wird. Der Ammoniakgehalt wird dann mit Hilfe des Nefsler'schen (2) Reagenses bestimmt.

---

H. Kolbe (3) beschreibt erprobte *Laboratoriumseinrichtungen,* nämlich eine Ventilationsvorrichtung, eine Central- Apparate.

(1) Pharm. J. Trans. [3] **2**, 123. — (2) Jahresber. f. 1856, 410; f. 1871, 376. — (3) J. pr. Chem. [2] **3**, 23; Am. Chemist 1871, **1**, 420.

Apparate. heizung mit Wasserdampf und eine Schwefelwasserstoffvorrichtung.

H. Fleck (1) beschreibt einen einfachen *Gasabsorptions-* und *Gaswaschapparat.*

Frank Cloves (2) beschreibt einen selbstthätigen *Gasregulator,* der sich besonders eignet zur Darstellung von Stickoxydul und anderen Gasen, zu deren Entwicklung eine bestimmte Temperatur erforderlich ist.

Chr. Oechsle (3) giebt eingehendere Mittheilungen über das von Ihm (4) construirte *Control-Metallthermometer.*

F. Springmühl (5) beschreibt *elektrische Regulatoren* für Temperatur und Druck.

H. Wild (6) beschreibt verbesserte Methoden zur Temperaturcompensation des Wag*barometers.*

H. Wild (7) beschreibt eine Methode zur Füllung von *Barometer*röhren ohne Auskochen und ohne Gefahr des Zerspringens.

A. Kurz (8) beschreibt ein *Quecksilberbarometer ohne Luftleere.*

A. Heller (9) beschreibt ein in Ausführung begriffenes *Barometer ohne Quecksilber.* Dasselbe stellt eine Wage zur Bestimmung der Aenderungen des specifischen Gewichts der Luft dar.

V. Regnault (10) beschreibt ein *Manometer* zur Messung hoher Gasdrucke.

F. A. Wolff und Söhne (11) in Heilbronn construiren Bunsen'sche *Wasserluftpumpen* von Metall statt

(1) J. pr. Chem. [2] **3**, 349. — (2) Chem. Soc. [2] **9**, 639; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 769. — (3) Dingl. pol. J. **200**, 21. — (4) Jahresber. f. 1870, 1061. — (5) Dingl. pol. J. **202**, 242. — (6) N. Petersb. Bull. **16**, 132. — (7) Pogg. Ann. **144**, 137; Dingl. pol. J. **202**, 509. — (8) Pogg. Ann. **142**, 315. — (9) Pogg. Ann. **142**, 311; Phil. Mag. [4] **41**, 401. — (10) Ann. chim. phys. [4] **24**, 258; Pogg. Ann. **143**, 397; N. Arch. ph. nat. **40**, 311. — (11) N. Jahrb. Pharm. **36**, 65.

von Glas, sammt Einrichtungen zum Abdampfen, Kochen, Destilliren im Vacuum, zum Filtriren, Trocknen von Krystallen und Kräutern. Apparate.

E. Zettnow (1) beschreibt und veranschaulicht durch eine Zeichnung einen von Ihm modificirten Bunsen'schen Ersatzapparat der *Wasserluftpumpe* und wendet statt Wasser als Ablaufflüssigkeit eine wässerige Zinnchloridlösung von 1·8 spec. Gew. an.

Th. Koller (2) empfiehlt für Apothekenlaboratorien den von Bunsen vorgeschlagenen, aus zwei durch Bleiröhren communicirenden Flaschen bestehenden *Filtrirapparat.*

E. Reichardt (3) setzt bei *Destillation* sehr flüchtiger Substanzen, wie z. B. Aether, zwischen Destillationsgefäſs und Liebig'schen Kühler ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Glasrohr an, dessen kürzerer Schenkel 1 Fuſs, der längere Schenkel 2 Fuſs und die Verbindungstrecke 1 Fuſs lang ist. Ferner beschreibt Er Klammern zu Büretten und einen einfachen und billigen Polarisationsapparat.

K. W. Zenger (4) beschreibt und veranschaulicht durch eine Zeichnung eine, den gebräuchlichen Briefwagen ähnelnde, *Tangentenwage* zur Bestimmung der Dichte flüssiger und fester Körper durch directe Ablesung und entwickelt die Theorie derselben.

A. De-Negri (5) hat an dem bekannten Bunsen-schen Apparat zur *Messung der Dichte von Gasen* durch Bestimmung ihrer Ausfluſsgeschwindigkeit aus engen Oeffnungen eine Abänderung angebracht zur genaueren Bestimmung der Ausfluſszeit und zur Unabhängigmachung des Genauigkeitsgrads von der Geschicklichkeit des Ex-

(1) Pogg. Ann. **142**, 609. — (2) N. Jahrb. Pharm. **35**, 205. — (3) Arch. Pharm. [2] **145**, 111. — (4) Phil. Mag. [4] **41**, 443. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1870, 913.

Apparate. perimentators. Das „Pneumodensimetro automatico" ist durch eine Zeichnung veranschaulicht.

Alex. Müller (1) beschreibt einen *Verbrennungsofen* für organische Analyse, der bei Schober und Söhne in Berlin verfertigt wird.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 1.



# Technische Chemie.

---

N. S. Keith (1) berichtet über die Anwendung von *amalgamirten Kupferplatten bei der Goldamalgamation.* Die zu diesem Zwecke benutzten Platten müssen aus weichem, nicht hart gewalztem Kupferblech, von dem 1 Quadratfuſs etwa 3 Pfund wiegt, hergestellt werden. Diese Bleche werden ausgeglüht, gerichtet, dann auf den Tafeln der Stampfmühle befestigt. Mit Asche und Sand wird darauf die Oberfläche der Platten sorgfältig gereinigt, gewaschen mit Wasser und dann mit einer Lösung von Cyankalium benetzt. So vorbereitet wird das Kupfer mit einem Gemisch von feinem Sand, Salmiak und Quecksilber gerieben. Auch kann man Gold- oder Silberamalgam auf die Kupferplatte reiben, sie nimmt dann sehr leicht das Gold aus den Erzen auf. Die amalgamirte Platte muſs in der Stampfmühle immer ganz metallisch bleiben. Namentlich das Kohlensäure enthaltende Wasser überzieht die Platte leicht mit einer dünnen Schichte, die die Aufnahme von Gold erschwert, auch die in der Stampfmühle leicht entstehenden Eisen- und Kupfervitriole machen die Platten blind. Durch Zusatz von Kalk zu dem benutzten

Metalle, Legirungen. Gold.

(1) Berg- u. Hütt.-Zeitg. 1871, Nr. 31; Dingl. pol. J. **201**, 334.

Gold. Wasser beseitigt man diese Uebelstände. Das benutzte Quecksilber mufs frei von anderen Metallen (aufser Gold und Silber) sein. Alle 6 Stunden müssen die Platten durch Waschen mit klarem Wasser gereinigt werden.

Das in den Amalgamirwerken zu Lend bei Gastein durch Ausglühen des Goldamalgams erhaltene *Mühlgold* bildet unregelmäfsige faustgrofse Stücke, in denen das Gold durch Quecksilber, Schwefelkies, Bleiglanz, Sand und Eisentheilchen verunreinigt ist. Dasselbe wird zur Reinigung in Tiegeln unter Borax zusammengeschmolzen. Auf den Barren bildet sich nachher ein sehr fest am Metall haftendes Lech. E. Priwoznik (1) analysirte dieses Lech und fand darin, wenn man von den mechanischen Beimengungen (Gold, Schwefelnatrium, Spuren von Borsäure und von Antimon) absieht : Schwefelsilber 61·99; Schwefeleisen 29·04; Schwefelblei 5·33; Schwefelkupfer 3·64 Proc. Der grofse Gehalt an Silber in diesem Gemisch liefs es wünschenswerth erscheinen, das Gold ohne die Lechbildung umschmelzen zu können. Um die dabei anzuwendende Methode zu ermitteln, unterwarf Priwoznik das Mühlgold einer Analyse und fand :

| | |
|---|---|
| Gold | 66·56 |
| Silber | 28·69 |
| Quecksilber | 5·78 |
| Eisen | 1·14 |
| Blei | 0·66 |
| Kupfer | 0·87 |
| Schwefel | 0·47 |
| Antimon | Spur. |
| Kieselsäure | Spur. |

Aus dieser Analyse und der Zusammensetzung des Lechs folgt, dafs man, wenn die Bildung des letzten vermieden werden soll, das Gold unter einer oxydirenden Decke schmelzen mufs, um den Schwefel und die unedlen Me-

(1) Dingl. pol. J. **200**, 41.

talle zu beseitigen. Mit der nöthigen Menge eines Gemisches von 2 Th. Natronsalpeter und 1 Th. Borax als Flufsmittel gelang es, das Gold ohne Lechbildung so umzuschmelzen, dafs ein dehnbares Metall mit 723 Th. Gold und 250 Th. Silber in 1000 Th. erhalten wurde.

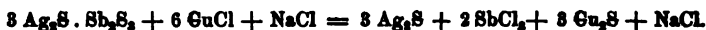
Um bei der *Trennung von Gold und Silber* letzteres aus dem Sulfat durch Eisenvitriol abzuscheiden, hält es F. Gutzkow (1) für allein praktisch, das Silbersulfat in Krystallen durch eine Lösung von Eisenvitriol zu zersetzen. Man giefst die heifse trübe dickflüssige Masse, die man bekommt bei der Behandlung des Scheidegutes mit concentrirter Schwefelsäure, in eine geräumige gufseiserne Pfanne, welche mit verdünnter Schwefelsäure von 58° B. und etwa 110° C. gefüllt ist. Zu dem Gemische fügt man eine kleine Menge Wasser. Die Quantität desselben soll so grofs sein, dafs die zum Lösen des Silbers benutzte Schwefelsäure auch auf 58° B. verdünnt werden könnte. Durch den Wasserzusatz entsteht ein Niederschlag von Blei- und Silbersulfat, der das in der Lösung suspendirte Gold und andere trübende Substanzen niederreifst. Die geklärte heifse, von Gold und Blei befreite Lösung zieht man in eine zweite Pfanne, in der sie mit Wasser gekühlt wird. Hier bildet sich eine zolldicke Kruste von Silbersulfatkrystallen. Die über derselben stehende Mutterlauge wandert in die erste Pfanne zurück, um dort als Schwefelsäure von 58° B. zu dienen. Die Krystalle sind in der Regel durch ein rothes Kupfersalz verunreinigt. Sie werden in einen mit Blei ausgeschlagenen Kasten auf einen falschen Boden gebracht und hier mit der Eisenvitriollösung übergossen. Zuerst löst sich die kleine Menge von Kupfersalzen, die ersten Antheile der unter dem Filter ablaufenden Eisenlösung werden deshalb für sich aufgefangen und auf

Gold, Silber.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 114; Zeitsch. Chem. 1871, 317; Bull. soc. chim. [2] **15**, 147; Chem. News **23**, 280; Dingl. pol. J. **199**, 403.

Kupfer verarbeitet. Ist das Kupfer gelöst, so wird das Silber reducirt, es bleibt in Form einer dichten zusammenhängenden Masse auf dem Filter. Etwa gelöstes Silber scheidet sich nachträglich aus der Eisenoxydlösung ab und wird mit der Hauptmasse vereinigt. Das reducirte Silber wird gewaschen, gepreſst und geschmolzen. Die Lösung von Eisenoxydsulfat wird durch Behandlung mit Eisenblechen wieder in eine Eisenvitriollösung verwandelt; man braucht für 1 Centner reducirtes Silber etwa 20 Kubikfuſs der Eisenvitriollösuug.

Silber. Louis Eich (1) berichtet über die von B. Kröncke benutzte Methode zur Zugutemachung der *chilesischen Silbererze*. Die Amalgamation des metales calidos (gediegenes Silber, Chlor-Brom-Jodsilber) bereitet keine Schwierigkeiten, dagegen die metales frios (Schwefel-Arsen-Antimonverbindungen) kamen bei den üblichen Amalgamirmethoden grofsentheils in die Rückstände. Diese (relaves) so wie die rohen metales frios behandelt Kröncke in folgender Weise. Auf das fein gepulverte Erz läſst Er eine heiſse concentrirte Lösung von Kupferchlorür und Kochsalz einwirken. Bei der Verarbeitung von Rothgiltigerz verläuft dann ein chemischer Proceſs nach der Gleichung :



$$3\,Ag_2S\,.\,Sb_2S_3 + 6\,GuCl + NaCl = 3\,Ag_2S + 2\,SbCl_3 + 3\,Gu_2S + NaCl$$

Das so isolirte Schwefelsilber wird reducirt durch metallisches Zink oder Blei bei Gegenwart der Lösung von Kupferchlorür in Kochsalz :



$$Ag_2S + 2\,GuCl + Zn + NaCl = 2\,Ag + Gu_2S + ZnCl_2 + NaCl$$

Bei Verwendung von compactem Schwefelsilber soll zuerst die Bildung von Chlorsilber beobachtet werden können. Am besten wirken Zink und Blei in der Form von Amalgam, man erhält dann sofort Silberamalgam. Das Erz muſs

(1) Aus Berg- u. Hütt.-Zeitg. 1871, Nr. 4; Dingl. pol. J. 200, 214; Chem. Centr. 1871, 121.

möglichst trocken dem obigen Processe unterworfen werden.

Zur *Trennung der Edelmetalle von Blei* schmilzt Edelmetalle und Blei.
E. Balbach (1) die Legirung mit Zink zusammen, saigert das Blei aus der entstandenen Zinklegirung der edlen Metalle aus und destillirt aus dem Saigerrückstande das Zink ab unter Benutzung eines an seiner horizontalen Axe drehbaren Ofens, in welchem sich eine Retorte aus Graphit befindet, die je nach der Stellung des Ofens beschickt und entleert werden kann.

C. Wiedemann (2) berichtet über Tessié du Motay's *verbesserstes Verfahren zur Extraction des Goldes und Silbers aus geschwefelten und arsenschwefligen Blei- und Kupfererzen.* Die gerösteten Erze werden mit Kieselsäure (goldhaltigem Quarz) und Metallsilicaten zusammengeschmolzen unter Zusatz von Bleioxyd oder anderen Oxyden, welche Schlacken bilden. Die entschwefelten Erze werden so in leicht flüssige Silicate übergeführt. Diese bringt man mit geschmolzenem Blei durch mechanische Arbeit in innige Berührung und entzieht so den Schlacken die edlen Metalle. Das gold- und silberhaltige Blei wird abgetrieben, das Bleioxyd, welches dabei sich bildet, wieder reducirt, um aufs Neue zur Aufnahme von Gold und Silber dienen zu können. Aus der entsilberten und entgoldeten Schlacke werden Blei, Antimon und Kupfer reducirt. Um aus dieser Legirung reines Blei zu erhalten benutzt Tessié das Verhalten des Antimons gegen Wasserdampf. Antimon wird durch denselben oxydirt, Blei nicht. Der Wasserdampf wird erzeugt durch eine Knallgasflamme, die durch ein Löthrohr auf die Legirung geführt wird. Kleine hartnäckig im Blei bleibende Mengen von Antimon entfernt

(1) Aus Mechanic's Magazine, März 1871, S. 186; Dingl. pol. J. **200**, 218. — (2) Aus Journ. of applied Chemist. durch Engineering and Mining Journal, Januar 1871, S. 2; Dingl. pol. J. **199**, 395; Chem. Centr. 1871, 328; Chem. News **23**, 51.

man durch Schmelzen desselben mit Bleisulfat. Der Kupfergehalt der Legirung wird beseitigt durch Zusatz von Schwefelblei.

Rösten schwefelhaltiger Erze.

C. M. Tessié du Motay (1) röstet Kupferkies, indem Er das Erz schmilzt und dann in einem Apparate, der aus zwei communicirenden Gefäfsen besteht, mit Sauerstoff oder Luft in der Weise behandelt, dafs durch den Gasstrom die geschmolzene Masse in Bewegung kommt. Der Apparat ist im Original abgebildet.

Rob. Hasenclever und Wilh. Helbig (2) besprechen die Röstung schwefelhaltiger Erze. Beim Rösten will man entweder Schwefelmetalle in Oxyde verwandeln, um sie verhütten zu können und nimmt dann keine Rücksicht auf die entweichenden Gase, oder man will nur letztere haben und sucht dann an schwefliger Säure möglichst reiche Röstgase zu erzielen, oder endlich, man will sowohl das Röstgut als die Gase verwenden. Im ersten Falle läfst man aus den Röstöfen die schweflige Säure gewöhnlich unbenutzt in die Luft treten. Eine praktische Verwendung fanden die verdünnten Gase in Linz am Rhein und in Belgien auf den Werken von de Laminne zum Aufschliefsen von Alaunschiefer. Man leitet die Gase von vier Blenderöstöfen in Kanäle, die aus Alaunschiefer zusammengesetzt sind. In einer Länge von 200 m ziehen sich diese Kanäle an einem Bergabhange hinauf. Die Absorption der schwefligen Säure ist vollkommen, durch Verarbeitung der beim Auslaugen der Alaunschiefer erhaltenen Lösungen werden jährlich 1000 kg Aluminiumsulfat und 5000 kg Alaun gewonnen. — Um aus den Röstgasen *Schwefel* abzuscheiden leitet man sie durch glühende Koks. Damit diese Methode nur einigermafsen vortheilhaft ist, müssen die Röstgase reich sein an schwefliger Säure

(1) Aus Mechanic's Magazine, December 1870, 474; Dingl. pol. J. **199**, 221. — (2) Dingl. pol. J. **199**, 284; Chem. Centr. 1871, 267.

und auch unter dieser Voraussetzung hat man die chemischen Processe noch nicht ganz in der Hand. — Zur Darstellung von *Schwefelsäure* müssen die Röstgase reich an schwefliger Säure sein, aber eine gewisse Menge von Luft müssen sie enthalten, damit die Bildung von salpetriger Säure aus dem Stickoxyd in der Bleikammer gehörig eintritt. In Schwefelsäurefabriken mufs man sich deshalb stets durch Analysen von der richtigen Zusammensetzung der Röstgase überzeugen. Das Rösten der schwefelhaltigen Erze geschieht in Oefen von verschiedener Einrichtung, je nachdem man Stückerze, Graupen oder Schlieche verarbeitet. Die Stückerze röstet man gewöhnlich auf Roststäben oder in Schachtöfen (Kilns). Die Feinkiese mufs man mit Thon gemischt zu Klumpen formen und kann sie erst dann auf die Roststäbe bringen. Dabei geht viel von dem Material verloren, der Thon verhindert den gröfsten Theil der Schwefelmetalle an der Verbrennung. Verschiedene Oefen sind deshalb construirt zur Röstung von Feinkiesen. Die Verfasser beschreiben solche Ofenconstructionen, indem sie namentlich auf den Muffelofen von Spence, auf den Etagenofen von Perret und auf den Schüttofen von Gerstenhöfer Rücksicht nehmen. Sie besprechen die Mängel dieser Röstöfen und geben zuletzt an, wie Sie dieselben beseitigt haben. Hasenclever und Helbig rösten Feinkiese in einem Ofen, der aus einem horizontal liegenden Muffel- oder Rostofen und einem daran sich anschliefsenden verticalen Thurm besteht. Diesen Thurm passiren die Graupen von oben nach unten, indem sie durch ihr eigenes Gewicht über zickzackförmig angeordnete, schräg liegende Platten herabgleiten, während die an schwefliger Säure noch armen Gase aus dem Muffelofen den Thurm von unten nach oben ebenfalls in einer Zickzackbahn durchdringen, die Oxydation der Feinkiese bewirken und oben den Thurm hochgrädig verlassen.

Rösten schwefelhaltiger Erze.

Nasse Verarbeitung schwefelhaltiger Erze.

E. Kopp (1) schildert ein neues Verfahren zur *Verarbeitung schwefel-antimon-arsenikhaltiger Kupfer-, Blei-, Nickel- und Silbererze auf nassem Wege.* Das Mittel zum Aufschliefsen dieser Erze ist Eisenchlorid (und Eisenoxydsulfat). Beim Kochen der Erze mit einer Lösung von Eisenchlorid werden dieselben unter Abscheidung von Schwefel gelöst. Bei gewöhnlicher Temperatur aber wirkt Eisenchlorid oder ein Gemisch von Eisenoxydsulfat und Kochsalz bei wochenlanger Berührung mit den Erzen oxydirend ohne Fällung von Schwefel. Kopp röstet Schwefelkies, um einen Theil des Schwefels zu schwefliger Säure zu verbrennen, Er absorbirt dieses Gas durch Wasser. Den Röstrückstand läfst Er angefeuchtet an der Luft liegen, es bildet sich Eisenvitriol, der bald in Eisenoxydsulfat übergeht. Die Flüssigkeit, die man beim Auslaugen dieser oxydirten Massen erhält wird benutzt, um die mit Kochsalz versetzten Erze aufzuschliefsen. Das Eisenchlorür, welches dabei entsteht, geht an der Luft leicht wieder in Oxydverbindungen über. Fangen basische Salze an sich zu bilden, hilft man dem Uebelstande durch Zusatz von kleinen Mengen Schwefelsäure oder Salzsäure ab. Das *Silber* geht bei dieser Methode bald in Lösung, bald ist es metallisch im Rückstande enthalten und kann durch Queckeilber ausgezogen werden. Das *Kupfer* ist immer in der Lösung nachzuweisen und kann als Cementkupfer gefällt werden. Am einfachsten fällt man die durch Auslaugen erhaltenen sauren Lösungen mit Schwefelnatrium oder Schwefelcalcium aus, es gelingt, die übrigen Metalle so vom Eisen zu isoliren. Sollten kleine Mengen von Schwefeleisen mit niederfallen, so entzieht man dieselben den übrigen Schwefelmetallen durch die in oben beschriebener Weise dargestellte wässerige schweflige Säure.

(1) Monit. scientif. [3] **1**, 394; Dingl. pol. J. **199**, 400; Pol. Centr. 1870, 1426.

Die Flüssigkeiten, aus denen die Metalle gefällt sind, kann man wieder zum Befeuchten von Erzhaufen verwenden, schliefslich kann man Natriumsulfat aus ihnen in Krystallen erhalten. Kopp giebt einige seiner Resultate in Zahlen, aus denen hervorgeht, dafs namentlich in wärmeren Gegenden (speciell Italien) Seine Methode mit Vortheil anzuwenden ist und macht darauf aufmerksam, dafs dieselbe wohl geeignet ist, die verbrannten Kiese der Schwefelsäurefabriken auf ihren kleinen Kupfergehalt zu verarbeiten.

Kast und Bräuning (1) schildern den *jetzigen Betrieb der Freiberger Hütten,* in denen man in neuerer Zeit mehrfache Veränderungen eingeführt hat, um die das Verschmelzen der Erze störenden Beimengungen in nutzbarer Form zu gewinnen. Es mag genügen, hier darauf hinzudeuten, dafs die Abhandlung sich bezieht auf : die Zusammensetzung der Erze, das Rösten der Erze in Kilns und im Schüttofen, das Rösten der bleiischen Erze im Fortschaufelungsofen, Röstung der blendigen Erze, Fabrikation von Realgar, Darstellung des Fliegensteins, Fabrikation des weifsen und gelben Arsenglases, Erzschmelzen, Schlackenschmelzen und Steinarbeit, Wismuthgewinnung, Goldscheidung, Benutznng des Apparats von Gay-Lussac in der Schwefelsäurefabrikation. Freiberger Hüttenbetrieb.

Charl. P. Williams (2) bespricht die Verluste, welche bei verschiedenen hüttenmännischen Operationen durch Verflüchtigung herbeigeführt werden. Er richtet Seine Aufmerksamkeit namentlich auf die Dämpfe, welche aus den Oefen bei der Bleigewinnung entweichen. Solche Bleirauche aus Hütten, in denen zinkhaltige Bleierze verarbeitet werden, analysirte der Verfasser und fand : Bleirauch.

(1) Aus Preuss. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen **19**, 183; Berg- u. Hütt.-Zeitg. **30**, 244; Chem. Centr. 1871, 632. — (2) Chem. News **22**, 236.

Bleirauch.

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| $ZnO$ | 72 083 | 73·426 | 9·23 |
| $PbO$ | 0 274 | — | 13·21 |
| $Sb_2O_3$ | Spur | — | — |
| $Fe_2O_3$ | Spur | — | Spur |
| $PbSO_4$ | 23·968 | 25·084 | 74·05 |
| $ZnSO_4$ | 0 810 | 0·574 | Spur |
| $ZnCl_2$ | 0·839 | — | — |
| $FeCl_3$ | 0·071 | — | — |
| $SbCl_3$ | Spur | — | — |
| $CdCl_2$ | 0·256 | — | — |
| $CdSO_4$ | — | 0·187 | — |
| $CaCO_3$ | — | 0·729 | 3·27 |
| $SO_3$ | — | — | 0·84 |
| Blei in Summa | 16·624 | 17·132 | 62·840 |
| Silber | 0·0087 | 0·014 | 0 0019. |

I ist sogenanntes „Bartlett-Bleiweiſs“. II ist Zinkweiſs von dem Erze aus „Sinking Valley“ in Pensylvanien. III ist aus Wisconsinerz, das in den Werken zu Birmingham in Pensylvanien auf Zinkweiſs verarbeitet wird.

Williams schlägt vor, solche Dämpfe zu verdichten in Kammern, durch welche Wasser in Regenform fällt. Er hält diese Methode für sicherer sowohl zur Vermeidung von Verlusten als auch zum Schutze der Nachbarschaft vor den schädlichen Dämpfen, als die jetzt übliche Verdichtung des Rauches durch Tücher, durch welche die Gase dringen müssen.

Weichblei.

W. Hampe (1) macht Mittheilungen über die *Analyse* und die *Zusammensetzung von Weichbleien*. Die Beschreibung der analytischen Methode, die in einigen Punkten von Fresenius' Vorschrift (2) abweicht, erlaubt keinen Auszug, in Bezug auf dieselbe sei auf das Original verwiesen. Hier mögen nur die Zahlen einen Platz finden, in denen Hampe die Zusammensetzung verschiedener Weichbleie angiebt :

(1) Aus Preuss. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 19, 195; Chem. Centr. 1871, 281. — (2) Jahresber. f. 1869, 906, 996; f. 1870, 1081.

| Nummer | Hütte | Jahr | Cu Proc. | Sb Proc. | Fe Proc. | Zn Proc. | Ag Proc. | Bi Proc. | Ni Proc. | Cd Proc. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | Villach . . . . . . . . . . | 1868 | 0·0021 | 0·0052 | 0·00250 | 0·0032 | Spur | nicht | bestimmt | |
| 2. | Friedrichshütte, Tarnowitz (vor Einführ. der Zinkentsilberung) | „ | 0·0013 | 0·0022 | 0·0080 | | 0·0015 | „ | „ | |
| 3. | Bleiberg in Belgien (wie bei 2) | „ | 0·0014 | 0·0037 | 0·0016 | 0·0016 | 0·0008 | „ | „ | |
| 4. | Paulshütte bei Kattowitz in Schlesien (wie bei 2) . . . . . | „ | 0·0019 | 0·0018 | 0·0018 | 0·0014 | 0·0025 | „ | „ | |
| 5. | Burgfeyer Hütte (entzinktes Armblei) . . . . . . . . . | „ | 0·006 | 0·002 | 0·004 | 0·008 | 0·0009 | „ | „ | |
| 6. | Wittwe Blackett u. Comp. . . | „ | 0·0034 | 0·0046 | 0·0012 | 0·007 | 0·0085 | „ | „ | |
| 7. | Joster Blackett u. Wilson . . | „ | 0 0526 | 0·0074 | 0·0015 | 0·0018 | 0·004 | „ | „ | |
| 8. | Enthoven und Sons . . . . . | „ | 0·0094 | 0·0021 | 0 0016 | 0·001 | 0·00075 | „ | „ | |
| 9. | Common-Lead-Comp. . . . . | „ | 0·02860 | 0·0058 | 0·0021 | 0·0018 | 0·001 | „ | „ | |
| 10. | Pontifex und Wood . . . . . | „ | 0·0758 | 0·0032 | 0·0022 | 0·0082 | 0·002 | „ | „ | |
| 11. | Mechernich . . . . . . . . . | „ | 0·0028 | 0·0031 | 0·0017 | 0·0026 | 0·0005 | — | Spur | — |
| 12. | Pirath und Jung . . . . . . | „ | 0·0034 | 0·0081 | 0·0013 | 0 0009 | 0·0023 | — | — | — |
| 13. | Stollberg, Eschweiler (doppeltraffinirt) . . . . . . . . | „ | 0·0388 | 0·0050 | 0·0024 | 0 0018 | 0·0025 | Spur | — | — |
| 14. | Herbst u. Comp. in der Eifel . | „ | 0·007 | 0·003 | 0·005 | 0·008 | 0·0006 | — | Spur | — |
| 15. | Herbst u. Comp. in der Eifel . | 1869 | 0·0051 | 0·0045 | 0·002 | — | — | — | 0·001 | — |
| 16. | Pirath und Jung . . . . . . | „ | 0 00268 | 0·00924 | 0·00121 | — | 0·00275 | — | — | 0·00083 |
| 17. | Stolberg, Eschweiler Gesellschaft | 1867 | 0·0501 | 0·0021 | 0 0008 | — | 0·0044 | 0·002 | — | — |
| 18. | Mechernich . . . . . . . . . | 1869 | 0·00248 | 0·00188 | 0·0009 | ⌐ | — | — | 0·00075 | — |
| 19. | Real Compania Asturiana de minas Rentaria rafinado R. C. A. superior . . . . . . . . | 1868 | 0·00057 | 0·00133 | 0·00124 | 0·00008 | 0·0004 | 0·01041 | Spur | — |
| 20. | Fadé u. Comp. in Braubach . . | 1869 | 0·00553 | 0·00190 | 0·02639 | 0·00129 | Spur | 2 00385 | — | — |
| 21. | Stolberg, Eschweiler Gesellschaft | 1870 | 0·001872 | 0·002485 | 0·00064 | — | 0·001005 | 0·003655 | 0·000922 | — |
| 22. | Raffinirtes Harzblei v. Lautenthal | 1870 | 0·001413 | 0·005698 | 0·002289 | 0·000834 | 0 00046 | 0·005487 | 0·00068 | — |
| 23. | Raffinirtes Harzblei von Altenau | 1870 | 0·002022 | 0·003335 | 0·001229 | 0·000776 | 0·000721 | 0·003650 | 0·000707 | — |

Weichblei.

Kupfer.

Nach einer Mittheilung von E. Kopp (1) beträgt die jährliche Einfuhr von Pyriten nach England 400000 Tonnen. Von diesen sind 265000 Tonnen, die aus Norwegen, Portugal und Spanien stammen, *kupferhaltig*. Die verbrannten Pyritrückstände enthalten 3 bis 5 Proc. Kupfer, 4 Proc. Schwefel, 4 Proc. Kieselsäure und Spuren von Silber und Blei. Man mischt diese fein gepulverten Pyrite mit Kochsalz und erhitzt in einem Flammenröstofen bei Luftzutritt. Der Schwefel soll hier in Schwefelsäure verwandelt werden, welche das Kochsalz zersetzt und so die Salzsäure zur Verbindung mit Kupfer und Silber befähigt. Etwas von dem Chlorkupfer kann sich verflüchtigen. Um dasselbe zu gewinnen leitet man die Dämpfe durch einen Koksthurm, durch welchen Wasser niederfällt. Das geröstete Gemisch wird darauf mit Wasser ausgezogen und aus der Lösung das Kupfer durch metallisches Eisen gefällt. Es wird dazu das Eisen in der schwammigen Form benutzt, wie man es erhält, wenn die gewaschenen Pyritrückstände in einem Muffelofen mit Kohle geglüht werden. — Das mit Wasser erschöpfte *Eisenoxyd* wird in der Eisenindustrie benutzt zum Speisen von Hochöfen, zum Schlagen von Herden von Puddelöfen u. s. w. Das Cementkupfer wird in gewöhnlicher Weise gereinigt. Von den 16000 Tonnen Kupfer, die England jetzt jährlich producirt, sollen 7600 Tonnen in der angedeuteten Weise gewonnen werden.

Tessié du Motay schlägt vor, bei der Reinigung von *Schwarzkupfer* die mit Sauerstoff angefachte Leuchtgasflamme zu benutzen. Er ist der Ansicht, daſs der bei der Verbrennung dieses Gasgemisches erzeugte Wasserdampf alle Verunreinigungen des Kupfers oxydire, bis auf das Blei. Man entfernt dieses letztere durch einen Luftstrom, den man auf das gereinigte Kupfer treten läſst, durch welchen das Blei leichter oxydirt würde, als das

(1) Monit. scientif. [3] II, 401.

Kupfer. E. Kopp (1) macht darauf aufmerksam, dafs diese Verwendung der mit Sauerstoff gespeisten Leuchtgasflamme sehr theuer sein würde, ganz abgesehen davon, dafs in den obigen theoretischen Annahmen Verstöfse gegen die bekannten Thatsachen gemacht sind. Kopp hält es für viel rationeller, überhitzten Wasserdampf oder geprefste Luft zur Reinigung des Schwarzkupfers zu benutzen. Kupfer.

R. Wagner (2) liefert eine Schilderung der *Kupfergewinnung* in der Gegend von Newcastle am Tyne. Es werden die jetzt üblichen Methoden beschrieben, nach denen auf trockenem oder nassem Wege die kupferhaltigen Kiesbrände aus den Schwefelsäurefabriken verarbeitet werden. Schliefslich giebt der Verfasser eine statistische Uebersicht der englischen Kupfergewinnung.

Eine mit Wagner's Abhandlung nahezu übereinstimmende Beschreibung der *Kupfergewinnung am Tyne* giebt R. Calvert Clapham (3).

Thallium. Max Schaffner (4) beschreibt eine *Methode der Darstellung von Thallium* im Grofsen. Der Flugstaub, der sich bei dem Rösten und Verbrennen von Schwefelkies bildet, ist das Rohmaterial. Dasselbe ist roth gefärbt von Eisenoxyd, ist reich an arseniger Säure, Eisenoxydsulfat, enthält kleine Mengen von Zinkoxyd und Bleioxyd und Spuren von Antimon, von Silber und von Thalliumoxydulsulfat. An den Wänden der Staubkammer wurden auch Krystalle von der von Reich zuerst beobachteten Verbindung $As_2\Theta_3, S\Theta_3$ gefunden. Man kocht den Flugstaub mit verdünnter Schwefelsäure, fällt die Lösung mit Salzsäure und wäscht das Chlorid mit kaltem Wasser. Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure führt man das Chlorid wieder in Sulfat über und fällt abermals mit Salz-

(1) Monit. scientif. [3] **1**, 403. — (2) J. pr. Chem. [2] **4**, 459; Chem. Centr. 1871, 249. — (3) Chem. News **23**, 26; Dingl. pol. J. **199**, 302. — (4) Wien. Acad. (2. Abth.) **63**, 176; Chem. Centr. 1871, 594.

säure. Man wiederholt diese Operationen bis das Sulfat rein ist. Spuren von Arsen kann man auch aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff fällen. Das Sulfat wird schliefslich durch Zink zersetzt, der erhaltene Metallschwamm mit Wasser gewaschen, in einem eisernen oder Porcellantiegel im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrome geschmolzen und in Papierformen gegossen. Man bewahrt das Thallium auf unter ausgekochtem Wasser.

Zinn. E. Kopp (1) gewinnt das als Argentine in der Zeugdruckerei und Buntpapierfabrikation benutzte *Zinnpulver,* indem Er in cylindrische Gefäfse von 12 l Inhalt 8 bis 10 l einer Chlorzinklösung (spec. Gew. 1·070 bis 1·109) bringt, in diese 40 bis 70 g Zinnchlorür einträgt und dann Zinkplatten in das Gemisch stellt. Das abgeschiedene Zinn wird gewaschen und nach dem Trocknen mit Albumin oder Caseïn auf der Faser befestigt. Den bedruckten Gegenständen verleiht man den Metallglanz durch heifses Pressen.

Zink. Joseph Wharton (2) giebt eine eingehende Schilderung Seiner Bemühungen um die Einführung der *Zinkindustrie* in Nordamerika.

Bronze. G. Montefiori-Levy und C. Künzel (3) machen darauf aufmerksam, dafs ein *Zusatz von Phosphor zu Bronze* die Oxydation der Metalle beim Schmelzen verhindert oder die Oxyde in eine phosphorsäurehaltige Schlacke überführt, so dafs die zwischen die Moleküle der Legirung gelagerten Oxyde deren Festigkeit nicht mehr beeinträchtigen können. In der Phosphorbronze wird Kupfer mehr oxydirt beim Umschmelzen, als das Zinn. Das Zinn ist in der Phosphorbronze theilweise an Phosphor gebunden zu einer Verbindung, welche 1 Aeq. Phosphor auf 9 Aeq. Zinn enthält. Die Farbe der Zinnbronze ist wärmer, dem kupferhaltigen Golde ähnlicher, als die der gewöhnlichen Bronze;

(1) Monit. scientif. [3] **1**, 402; Chem. News **24**, 45. — (2) Sill. Am. J. [3] **2**, 168. — (3) Dingl. pol. J. **200**, 379 aus Wochenschrift des niederösterreichischen Gewerbevereins 1871, Nr. 19.

Bronze.

das Korn der Bronze ist auf Phosphorzusatz dem Stahl ähnlich, die Elasticität der Phosphorbronze ist um 80 Proc., die absolute Festigkeit um 170 Proc. gröfser, als die der gewöhnlichen Bronze. Die Phosphorbronze ist sehr hart. Sie ist sehr dünnflüssig, füllt die Formen gut aus. Praktische Versuche haben gezeigt, dafs die Phosphorbronze zur Herstellung von Geschützrohren sich besonders eignet wegen der aufserordentlichen Homogenität der Güsse, die es erlauben, ohne todten Kopf zu giefsen. Zu Gewehrverschlüssen, Axenlagern u. s. w. ist auch die Phosphorbronze mit gutem Erfolg verwendet worden. Dumas (1) machte über diese Legirung der französischen Academie Mittheilung. Die Redaction (2) von Dingl. pol. J. weist in einer Nachschrift darauf hin, dafs der Zusatz von Phosphor zu Bronze keine neue Erfindung sei, sondern dafs schon 1848 Parkes und später Percy, Will, Abel u. A. sich für die Phosphorbronze lebhaft interessirten.

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

Thomas Ainsworth (3) spricht über das geologische Vorkommen und die Bildung von *Hämatit*, indem Er die Thatsachen zusammenstellt, die sich bei langjährigem Betriebe von Eisenwerken in den Districten von Ulverstone und Whitehaven ergeben haben.

H. Bessemer (4) gab in einem Vortrage, den Er im Londoner „Iron and Steel Institute" hielt, eine Schilderung von den *Fortschritten der Eisenindustrie* in neuester Zeit. Die Mittheilungen beziehen sich namentlich auf den mechanischen Theil des Puddelprocesses und auf Giefsen unter Druck.

C. Schinz (5) lieferte in sehr eingehenden Abhand-

(1) Compt. rend. **72**, 530; Dingl. pol. J. **202**, 48; Instit. 1871, 74. — (2) Dingl. pol. J. **202**, 381. — (3) Chem. News **24**, 104. — (4) Aus Deutsche Industriezeitung 1871, 202; Chem. Centr. 1871, 397. — (5) Dingl. pol. J. **199**, 117, 188, 273; **201**, 214, 307, 399, 515; **202**, 29, 135, 249.

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

lungen Mittheilungen über *die chemischen Vorgänge bei der Roheisendarstellung* und *Studien über den Hochofen zur Darstellung von Roheisen.* Einen Auszug gestatten die Abhandlungen nicht.

Jul. Jacobi (1) veröffentlicht Sein schon früher von Zeman (2) erwähntes Verfahren, um *Phosphorsäure aus den Eisenerzen* fortzuschaffen. Er behandelt solche Erze mit schwefliger Säure in gasförmigem oder gelöstem Zustande. Die nachher durch Auslaugen erhaltenen Phosphorsäurelösungen werden mit Kalk neutralisirt und so ein Calciumphosphat erzeugt, das für die Landwirthschaft von Werth ist.

P. Tunner (3) berichtet über Henderson's in Nordamerica vielfach benutztes Verfahren, um *Phosphor aus dem Roheisen zu entfernen.* In die Gießschale, in welche das Roheisen aus dem Hochofen abgestochen wird, bringt Henderson eine $^1/_4$ bis $^3/_8$ Zoll hohe Schicht von einem Gemisch von 1 Gewth. Flußspath und 2 Th. Eisenerz (Rotheisenstein oder gerösteter Spatheisenstein), welches so fein gepulvert wurde, daß es ein Sieb von 400 Maschen pro Quadratzoll passirte. Das Roheisen wird in solcher Menge abgestochen aus dem Heerde des Ofens, daß es eine etwa 1 Zoll dicke Lage auf der Schale bildet. Durch die hohe Temperatur des Eisens soll Fluor und Sauerstoff aus dem Gemische entwickelt und dadurch Silicium und Phosphor verflüchtigt werden. Es gelang Henderson in dieser Weise, aus einem Roheisen, welches 2·3096 Proc. Silicium und 0·4196 Proc. Phosphor enthielt, ein raffinirtes Eisen zu erzeugen, in welchem gar kein Silicium und 0·1029 Proc. Phosphor enthalten war. Das daraus dargestellte Stabeisen enthielt nur 0·0087 Proc. Phosphor.

(1) Dingl. pol. J. **201**, 245. — (2) Jahresber. f. 1870, 1086. — (3) Aus der österreichischen Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1871, Nr. 15; Dingl. pol. J. **200**, 210.

Die „Nature" bringt analytische und praktische Angaben über Henderson's Methode (1). Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

E. Richters (2) berichtet über einige Versuche, die Röstrückstände der Schwefelkiese zu verhütten. Diese Rückstände enthalten gewöhnlich 3 bis 6 Proc. Schwefel, zum Theil in der Form von Eisenmonosulfuret oder wenn der Kies Blende enthielt, in der Form von unverändertem Schwefelzink oder basischem Zinksulfat. Auch Arsen und Kupfer werden oft in den Rückständen gefunden. Der Kupfergehalt mufs vor der Verhüttung der Abbrände aus denselben ausgelaugt werden. Richters hat nun eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um die Verarbeitung dieser Rückstände auf Eisen zu ermöglichen. Zu diesen Versuchen diente ein Hochofen, in dem täglich 450 Centner Roheisen erblasen wurden bei einer Windpressung von 4 Pfd. pro Quadratzoll, einer Temperatur des Windes von 360 bis 400° C., einem Koksverbrauch von 150 bis 160 Pfd. auf 100 Pfd. Roheisen, mit welchem gleichzeitig 100 bis 110 Pfd. Schlacken fielen. Aufser durch die Kiesabbrände kam auch durch die Asche der Koks, welche 10 bis 12 Proc. Schwefelsäure enthielt, eine bedeutende Menge von Schwefel in die Beschickung. Das mit den Kiesrückständen gattirte Erz war derber Magneteisenstein, wenig Blackband, gerösteter Thoneisenstein, Rasen- und Rotheisenerz. Sehr erschwert war der Betrieb des Ofens durch vollständigen Mangel an manganhaltigen Erzen, die bekanntlich den Schwefel in die Schlacke überführen. — Die Ueberführung des Schwefels aus der Beschickung in die Schlacke ist wesentlich bedingt durch die Art seines Vorkommens. Ein Schwefelgehalt des Erzes geht viel leichter in das Eisen ein als Schwefel, der in dem Brennmaterial oder den Zuschlägen enthalten ist. Eine hohe Temperatur der Schmelz-

(1) Berg- u. Hütt.-Zeitg. 1871, Nr. 30; Dingl. pol. J. **201**, 240. — (2) Dingl. pol. J. **199**, 292; Chem. Centr. 1871, 235.

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl. zone und basische Beschickung sind die Hauptmittel, um ein möglichst schwefelfreies Eisen aus schwefelreicher Beschickung zu erblasen. Bei den Versuchen wurde dahin gearbeitet, ein Eisen von höchstens 0·04 Proc. Schwefelgehalt zu bekommen, ein Eisen also, das auch in Bessemerwerken verarbeitet werden kann. — Es wurden die Versuche so geführt, dafs man allmälig die Menge der Kiesabbrände in der Gattirung und damit gleichzeitig den Kalkzuschlag steigerte, bis auf der einen Seite die Schwerschmelzbarkeit der Schlacke eine Vermehrung des Kalkzuschlages verbot und andererseits der Schwefelgehalt des Eisens über das angegebene zulässige Maximum stieg. — Eine Beschickung, welche abgesehen von dem Kokszusatze 38·0 Proc. gerösteten Magneteisenstein, 25·5 Proc. Kiesabbrände (mit 1·53 Proc. Schwefel), 1·5 Proc. rohem Blackband und 35·0 Proc. Kalkstein enthielt und in der mit Einrechnung der Koksasche auf 100 Th. Eisen 4·6 Th. Schwefel enthalten waren, lieferte ein graues graphitisches Roheisen mit 0·022 Proc. Schwefel. Sobald indefs die Temperatur der Schmelzzone sank und der Gang des Ofens ein weniger garer wurde, fiel bei gleicher Basicität der Schlacke ein halbirtes Roheisen mit viel gröfserem Schwefelgehalte. — Die Schwierigkeit, den Schwefel der Beschickung in die Schlacke zu führen, wächst nicht proportional mit der Menge des Schwefels. Ein Mehrgehalt der Beschickung an Schwefel um 0·5 bis 1 Proc. läfst sich durch Steigerung der Basicität der Beschickung bis auf 0·1 bis 0·2 Proc. beseitigen. Soll der Schwefel noch mehr aus dem Eisen entfernt werden, so müssen verschiedene günstige Verhältnisse zusammenwirken, namentlich ist dann die Temperatur von grofsem Einflufs. Aus derselben Beschickung wurden bei verschiedener Temperatur Roheisensorten erblasen, die 0·049, 0·088, 0·096, 0·224 Proc. Schwefel enthielten. Bei der oben angeführten Beschickung war im Kalkzuschlage gleich das Maximum angewandt, dadurch die Schlacke schwer schmelzbar geworden. Es

fragte sich, ob nicht unter Anwendung derselben Kalkmenge eine saurere leichtflüssigere Schlacke benutzt werden könnte. Verf. setzte der Beschickung Thonkapseln aus einer Porcellanfabrik zu. Dadurch wurde aber je nach dem Zusatze von gebranntem Thon der Schwefelgehalt auf 0·037, ja auf 0·110 und 0·146 Proc. erhöht. — Bemerkenswerth war der hohe Siliciumgehalt der bei diesen Versuchen erblasenen Roheisensorten, der indessen nicht auffallen kann, wenn man bedenkt, daſs gerade die Verhältnisse, welche Schwefel aus dem Eisen fortschaffen, dahin wirken, Silicium in das Roheisen aus der Beschickung einzuführen. Der geringste Schwefelgehalt, der bei den Versuchen im Eisen gefunden wurde, betrug 0·013 Proc.; dieses Eisen enthielt 3·485 Proc. Silicium. Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

Im Anschluſs an Seine Untersuchungen über die Zusammensetzung der Generatorgase (1) spricht Kosmann über die Verwendbarkeit dieser Gase beim *Puddelproceſs* (2). Er beobachtete, daſs in Regeneratoröfen das Puddeln langsamer verlaufe und daſs das in denselben erhaltene Schmiedeeisen nicht die Güte besitze, als bei Benutzung der gewöhnlichen Puddelöfen. Um den Grund davon festzustellen analysirte Er Schlacken aus dem gewöhnlichen Puddelofen (I) und aus dem Regeneratorofen (II), die in der Periode des Steigens, kurz bevor das Eisen anfing zusammenzugehen, aus den Oefen entnommen waren :

(1) Jahresber. f. 1870, 1222. — (2) Chem. Centr. 1871, 118.

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

| | I gewöhnlicher Ofen | | II Regeneratorofen | |
|---|---|---|---|---|
| Fe | 0·42 | 0·66 $FeS$ | 0·49 | 0·78 $FeS$ |
| S | 0·24 | | 0·29 | |
| Fe | 6·64 | 8·84 $Fe_2P$ | 5·87 | 7·49 $Fe_2P$ |
| P | 1·84 | | 1·62 | |
| $Fe\Theta$ | 5·88 | 18·95 $Fe_3\Theta_4$ | — | |
| $Fe_2\Theta_3$ | 13·07 | | 11·81 | 11·81 $Fe_2\Theta_3$ |
| $Fe\Theta$ | 14·52 | 25·73 $(Fe_3Mn_3)P_2\Theta_8$ | 15·21 | 26·74 $(Fe_3Mn_3)P_2\Theta_8$ |
| $Mn\Theta$ | 1·00 | | 0·92 | |
| $P_2\Theta_5$ | 10·21 | | 10·61 | |
| $Si\Theta_2$ | 11·98 | 44·71 Silicat | 15·38 | 53·01 Silicat |
| $Al_2\Theta_3$ | 1·11 | | 1·18 | |
| $Fe\Theta$ | 27·46 | | 32·32 | |
| $Ca\Theta$ | 1·79 | | 2·51 | |
| $Mg\Theta$ | 0·24 | | 0·92 | |
| $Na_2\Theta K_2\Theta$ | 2·13 | | 0·72 | |
| | 98·53 | | 99·85. | |

Wesentliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Schlacken liegen besonders in den Silicaten. Im gewöhnlichen Puddelofen fällt eine Schlacke von der Formel $Fe_{12}Si_5\Theta_{22}$ (spec. Gew. 4·16), im Regeneratorofen entsteht das Silicat $Fe_2Si\Theta_4$ (spec. Gew. 4·35). Aufserdem ist noch bemerkenswerth, dafs die Schlacke aus dem gewöhnlichen Ofen 18·95 Proc. $Fe_3\Theta_4$ enthält, während in der aus dem Regeneratorofen nur 11·81 Proc. $Fe_2\Theta_3$ vorkommt. Es folgt aus diesen Analysen, dafs die erste Periode, bei der Silicium, Phosphor, Mangan, Schwefel oxydirt werden, die, um den Eisenabbrand nicht zu bedeutend werden zu lassen, unter reducirender Flamme verläuft, im Regeneratorofen eben so gut vorgenommen werden kann als im gewöhnlichen Puddelofen; dafs aber nachher bei der Oxydation des Kohlenstoffs die reducirende Wirkung der Gasfeuerung entschieden die Oxydation der Schlacke stört. Es wird weniger Eisenoxyduloxyd gebildet, die saure Schlacke bleibt wenig wirksam und verlangt, um ganz in Flufs zu kommen, eine viel höhere Temperatur, als die im Puddelofen, alles Verhältnisse, die ein langsames Puddeln und eine nicht gehörige Entfernung der schädlichen Bestandtheile des Roheisens veranlassen. Verf. glaubt, dafs man

durch Vergröfserung der Ofendimensionen die höhere Temperatur durch Vertheilung der Wärme auf gröfsere Massen erniedrigen könnte und dafs man bei Anwendung von engeren Gasausströmungsöffnungen ein erwünschteres Verhältnifs zwischen Gas und Luft erhalten würde. — Kosmann macht noch darauf aufmerksam, dafs die Benutzung von Regeneratorpuddelöfen nur da angezeigt wäre, wo billige Kraft zur Bewegung der Motoren zur Verfügung stände, die Nichtbenutzbarkeit der Abwärme der Puddelöfen zur Heizung der Dampfkessel sei ein grofser Nachtheil der Regeneratoröfen. Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

Ferd. Kohn (1) schildert die Fortschritte, welche die Benutzung des *Eisenmangans* in den Stahlfabriken gemacht hat. Er giebt an, dafs eines der gröfsten französischen Bessemerwerke (Gesellschaft von Terre Noire, la Vorilte und Besièges) nach Henderson's Verfahren Eisenlegirungen mit 23 bis 25 Proc. Mangan darstellte und bei der Stahlbereitung verwendete. Man verarbeite dort das Roheisen direct aus dem Hochofen und umgehe das Umschmelzen und Sortiren durch Anwendung von reichlichen Mengen der Manganlegirungen. Das dort erzeugte Product ist weich und dient namentlich zur Herstellung von Kesselblech, Panzerplatten für Schiffe u. s. w. W. Fairbairn untersuchte den Stahl von Terre Noire auf seine Festigkeit. In Bezug auf die Zahlen sei auf das Original verwiesen. Es ergiebt sich aus denselben, dafs die Zähigkeit des geprüften Stahls nicht so grofs ist, als die von den besten Stahlsorten, dafs dieser Mangel aber durch eine viel gröfsere Streckbarkeit und Geschmeidigkeit ausgeglichen wird. Der geprüfte Stahl eignet sich vorzüglich zur Herstellung von Draht.

(1) Aus Engineering, März 1871, S. 236; Dingl. pol. J. 200, 280; vgl. Jahresber. f. 1870, 1103.

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

G. Thomson (1) schmilzt zur Herstellung von *Eisenmanganlegirungen* 100 Th. Manganerz mit 30 Th. Steinkohle, 30 Th. Kochsalz und 10 Th. Kalk zusammen. Das reducirte schwammige Mangan ist so durch die Kochsalzdecke vor der Luft geschützt. Diesen Manganschwamm schmilzt man nachher mit Eisen zusammen oder man setzt dem obigen Gemische von vorn herein Eisenoxyd in der Form von Hammerschlag zu.

C. E. Dutton (2) lieferte eine Abhandlung über die *Chemie des Bessemerprocesses*, in der wesentlich Neues nicht enthalten ist.

G. J. Snelus (3) untersuchte die *Gase, welche in den verschiedenen Perioden des Bessemerprocesses aus der Birne entweichen.* Er senkte ein feuerfestes Rohr in den Converter so tief ein, daſs Er nicht der Gefahr unterworfen war, äuſsere Luft aufzufangen, lieſs das ausströmende Gas durch ein Eisenrohr in Glasröhren treten, in denen die zur Untersuchung bestimmten Gasmengen eingeschmolzen wurden. Die Resultate der Analysen lassen sich in folgender Tabelle zusammenfassen :

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2 Min. | 4 Min. | 6 Min. | 10 Min. | 12 Min. | 14 Min. | nach Beginn des Blasens |
| Kohlensäure | 10·71 | 8·57 | 8·20 | 3·58 | 2·30 | 1·34 | |
| Sauerstoff | 0·92 | — | — | — | — | — | |
| Kohlenoxyd | — | 3·95 | 4·52 | 19·59 | 29·30 | 31·11 | |
| Wasserstoff | 88·37 | 0·88 | 2·00 | 2·00 | 2·16 | 2·00 | (nicht bestimmt) |
| Stickstoff | | 86·58 | 85·28 | 74·83 | 66·24 | 65·55 | |
| Kohlenwasserstoffe | — | — | — | — | — | — | |

Beschreibung der gleichzeitig beobachteten Spectra :

(1) Aus Mechanic's Magazine, Februar 1871, 78; Dingl. pol. J. **199**, 394. — (2) Chem. News **23**, 51. — (3) Chem. News **24**, 159; Am. Chemist [2] **2**, 175; Dingl. pol. J. **202**, 145.

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Continuirliches Spectrum | Natriumlinie | Natrium-, Kalium-, Lithium-Linie | Volles Spectrum mit Kohlenlinien | Volles | Spectrum. |

Aus diesen Analysen folgt, dafs im Anfang des Blasens nur Kohlensäure, später vorherrschend Kohlenoxyd, aber gar kein Kohlenwasserstoff gebildet wird. Snelus glaubt dieses Verhältnifs abhängig von der Temperatur, die im Anfang des Blasens niedriger sei als später. Veränderung in der Temperatur bewirkt Veränderung in dem Spectrum, nach des Verfassers Ansicht ist das sogenannte Kohlenspectrum nichts als das Spectrum des Kohlenoxyds bei der höchsten Temperatur.

W. Mattieu Williams (1) kritisirt die Arbeit von Snelus; Er hebt besonders hervor, dafs in der Bessemerbirne nur Verbrennungsproducte der Gase enthalten sein könnten, welche bei dem Procefs in der Birne gebildet würden. Er tadelt, dafs Snelus den Wassergehalt der Gasgemische nicht gehörig berücksichtigt habe, welcher entschieden als Verbrennungsproduct von Kohlenwasserstoffen zu betrachten sei.

John Parry (2) ist der Ansicht, dafs das Auftreten des Kohlenspectrums erst in den späteren Perioden des Blasens so zu erklären sei, dafs zuerst der mechanisch dem Eisen beigemengte Kohlenstoff chemisch an das Eisen gebunden werden müfste, ehe er verbrenne. Zuerst würde das graue Roheisen zu weifsem und erst dann beginne die Oxydation.

In einem Vortrage, welchen Roscoe (3) über die Anwendung der Spectralanalyse in den hüttenmännischen Processen hielt, gab Er folgende Zusammenstellung über

(1) Chem. News **24**, 174. — (2) Chem. News **24**, 208. — (3) Chem. News **23**, 174, 182; Dingl. pol. J. **200**, 488; Bull. soc. chim. [2] **15**, 301.

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

die Beobachtung der Bessemerflamme mit blofsem Auge und mit Hülfe des Spectralapparates :

| Zeit in Minuten. | Freies Auge. | Spectroskop. |
|---|---|---|
| Erstes Stadium : 0 bis 4. | Keine Flamme sichtbar. | Schwaches continuirliches Spectrum von Funken glühenden Metalls herrührend. |
| 4 bis 6. | Kleine gespitzte Flamme. | Helles Spectrum mit Blitzen der Natriumlinie. |
| 6 bis 8. | Unstäte Flamme mit Explosionen. | Spectrum hell, Natriumlinie bleibend, rothe Lithium- und beide Kaliumlinien. |
| Zweites Stadium : 8 bis 10. | Helle dichte Flamme. | Zu den erwähnten Linien kommen helle Kohlenstofflinien in Roth, Grün und Blau. |
| 10 bis 14. | Flamme nach unten hell, aber weniger dicht. | Die grünen Kohlenstofflinien heller als zuvor. |
| Drittes Stadium : 14 bis 16. | Flamme weniger hell und kleiner. | Die Kohlenstofflinien im Grün werden undeutlicher. |
| 16 bis 18. | Flamme verschwindet, Gebläse wird abgestellt. | Die hellen Kohlenstofflinien im Grün verschwinden plötzlich, Spectrum continuirlich. |

Snelus ist es nach Roscoe gelungen, aus den Erscheinungen an der Flamme die Dauer des Processes, also den Zeitpunkt vorauszusagen, in welchem das Gebläse abgestellt werden mufs.

J. M. Silliman (1) hat Seine früheren Mittheilungen (2) über die *Bessemerflamme* fortgesetzt. Er macht darauf aufmerksam, dafs ganz ähnlich wie die Farben in bestimmter Reihenfolge auftreten und verschwinden, wenn man die Bessemerflamme mit gelben und blauen Gläsern betrachtet,

(1) Chem. News **28**, 5. — (2) Jahresber. f. 1870, 1094.

auch bei der Benutzung des Spectroskops die Linien in derselben Reihenfolge erscheinen und verschwinden. Die Uebereinstimmung der Erscheinung im Anfange und am Ende des Processes ist Ihm das charakteristische Merkmal für die Beendigung des Processes. Die Farben und Linien verschwinden viel schneller als sie kommen. Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

J. Spear Parker (1) und W. Marshall Watts (2) haben denselben Gegenstand bearbeitet.

Albert Brunner (3) macht darauf aufmerksam, dafs es sehr zweckmäfsig wäre, den *Martinofen* als Schmelzapparat für das Eisen anzuwenden, welches in der *Bessemerbirne* verarbeitet werden soll. Es ist bei dieser Anordnung möglich, unter Benutzung der Siemens'schen Regeneratorfeuerung die Beschickung möglichst heifs in die Birne einzutragen und beim Schmelzen des Roheisens im Martinofen Stabeisenabfälle mit einzuschmelzen. Sammeln sich solche Abfälle in dem Mafse an, dafs sie nicht mehr dem zum Bessemern bestimmten Eisen zugesetzt werden können, so kann man in dem Schmelzofen den Martinprocefs für sich durchführen.

Auch von anderer Seite (4) wird auf die *Schwächen* des *Martinprocesses* hingewiesen und die Verbindung des Martinofens mit den Bessemerwerken als sehr zweckmäfsig bezeichnet.

Der von J. E. Sherman angegebene (auch nach Atwood genannte) *Procefs der Stahlbereitung* (5) aus Roheisen besteht darin, dafs dem Eisen Jod oder jodhaltige Körper (Jodkalium) zugesetzt werden. Schwefel und Phosphor, die im Roheisen enthalten sind, sollen mit dem Jod sich verbinden und sich verflüchtigen. In England sind

(1) Chem. News **23**, 25; **24**, 163. — (2) Chem. News **23**, 49. — (3) Aus Oesterr. Zeitg. **19**, 59; Chem. Centr. 1871, 253. — (4) Aus Kärnthner Zeitschr. 1871, Nr. 9; Dingl. pol. J. **202**, 133. — (5) Am. Chemist [2] **1**, 366; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 287; Dingl. pol. J. **200**, 154, 503.

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

auf grofsen Eisenwerken Versuche über dieses Verfahren angestellt, aus denen sich ergiebt, dafs die Methode nahezu werthlos ist.

Aristide Bérard (1) hat ein neues Verfahren der Stahlbereitung aus Roheisen erfunden. Er wendet als Heizmaterial Gas an. Um die Beschaffenheit des Gases ganz in Seiner Gewalt zu haben, benutzt Er einen Gasgenerator, der mit geprefstem Unterwind und überhitztem Wasserdampf betrieben wird. Um die in dem Gase enthaltenen Theermengen zu zersetzen, leitet Er das Gasgemisch noch durch eine glühende Koksschicht. In dieser Weise erhält Er ein Gas, welches sehr reich an Wasserstoff und Kohlenoxyd, arm an Stickstoff und frei von Kohlensäure ist; mit diesem Gase kann Er sehr hohe Temperaturen hervorbringen und kann in dem Stahlbereitungsofen je nach der Regulirung des Oberwindes oxydirende oder reducirende Heizung benutzen. Das Roheisen wird direct aus dem Hochofen oder aus einem Cupolofen in einen Heerd abgestochen, der 3000 bis 5000 kg zu fassen vermag. Unter abwechselnder Behandlung unter oxydirender und reducirender Flamme wird das Eisen von Silicium, Phosphor u. s. w. befreit unter sehr geringem Abbrand. In einem Nebenheerde, um den die erhitzten Gase wegströmen, wird Spiegeleisen geschmolzen, von dem man je nach der gewünschten Stahlsorte dem Eisen im Heerde zusetzen kann. Die Abwärme des Ofens wird benutzt zum Erhitzen der Gase und der zu ihrer Verbrennung bestimmten Luft.

Die Hütten von Neuberg-Mariazell in Oesterreich liefern für die Panzerschiffe der Donau nach einer Mittheilung von E. Kopp (2) *Panzerplatten,* welche 17 mm stark sind und aus Eisen und Stahlplatten so zusammen-

(1) Aus Engineering, April 1871, 231; Dingl. pol. J. **200**, 470. — (2) Monit. scientif. [3] **1**, 408.

geschweifst werden, dafs 10 mm Stahl auf 7 mm Eisen kommt. Das Eisen liegt oben auf dem Stahl. Vergleichende Versuche zeigten, dafs diese Platten bedeutend gröfsere Widerstandskraft besafsen als 21 mm starke Eisenplatten. Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

Eisen, das durch Wiedererhitzen schadhaft geworden ist, nennt man in England *verbranntes Eisen*. Es ist brüchig, krystallinisch im Korn und besitzt nicht mehr das faserige Gefüge eines guten Schmiedeeisens. Wenn man Stahl bis zur Weifsgluth erhitzt hat, so gewinnt er durch nachheriges Wiedererhitzen und langsames Abkühlen seine frühere Zähigkeit nicht mehr wieder. So verbrannter Stahl ist grobkörnig und zeigt auf den Bruchflächen runde muschelige Flecken, die die Arbeiter „Krötenaugen" nennen (toads eyes).

W. Mattieu Williams (1) hatte Gelegenheit, eine grofse Anzahl solcher verbrannter Eisen- und Stahlsorten zu untersuchen und fand, dafs das verbrannte Eisen durchdrungen war von Eisenoxyd, dafs aber der verbrannte Stahl viel ärmer an Kohlenstoff sei, als gewöhnlicher Stahl. Beide Erscheinungen lassen sich erklären durch Oxydationsvorgänge, die sich im Inneren der Eisenmassen vollziehen. Williams ist der Ansicht, dafs das Verbrennen von Eisen und Stahl hervorgebracht wird durch Absorption von Sauerstoff durch das Eisen, welcher im Eisen zu Bildung von Oxyd, im Stahl zu Entstehung von Kohlenoxyd Veranlassung giebt. Wird solcher noch Kohlenoxyd enthaltender Stahl rasch abgekühlt, so können einige Blasen dieses Gases zurückgehalten werden, sie bewirken das Hervortreten der „Krötenaugen". — W. H. Johnson (2) ist der Ansicht, dafs die Oxydation im Inneren der Eisenmassen nicht durch freien Sauerstoff, sondern durch Koh-

(1) Chem. Soc. J. [2] **9**, 790; Chem. News **23**, 185; Bull. soc. chim. [2] **16**, 176; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 357; Dingl. pol. J. **200**, 508. — (2) Chem. News **24**, 250.

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

lensäure bedingt sei. In den Oefen, in denen das Eisen erhitzt würde, sei nur Kohlensäure und Kohlenoxyd vorhanden, die Menge dieser beiden Gase hänge ab von der Temperatur. Herrsche Kohlensäure vor, so sei das Gas oxydirend, bei Ueberschufs von Kohlenoxyd könnte Verbrennung nicht eintreten. Durch die Bildung von Eisenoxyd im Inneren des Eisens will Johnson auch die Ausdehnung erklären, die Eisenstücke bei wiederholtem Erhitzen erleiden. — E. Riley (1) weist darauf hin, dafs die mechanische Behandlung des Eisens nach dem Erhitzen ebenso berücksichtigt werden müfste, als die chemische Zusammensetzung. Brüchiges Eisen kann durch mechanische Bearbeitung faserig werden, faseriges Schmiedeeisen wurde durch Schmelzen rothbrüchig. Riley ist der Ansicht, dafs die nachtheilige Wirkung gewisser Verunreinigungen des Eisens bei weitem nicht so grofs sei, als man gewöhnlich annehme. Namentlich *Phosphor-* und *Siliciumgehalt* ist zuweilen vortheilhaft. So wurde gutes schwedisches Roheisen für sich verpuddelt rothbrüchig, aber lieferte mit phosphorhaltigem Roheisen gemischt ein vorzügliches sehniges Product. — Auch *Wolfram* kann bis zu 10 Proc. in einem Stahle enthalten sein, ohne dessen Eigenschaften zu verschlechtern. Bis zu diesem Betrage kommt Wolfram in Mushet's „special steel" vor, der keiner Härtung bedarf und sich besonders für gewisse Arten von Schneidwerkzeugen eignet.

Nach Ch. Rump (2) ist auch das reinste Eisen des Handels *nicht frei von Kupfer*. Diefs gilt hauptsächlich für das mit Koks ausgeschmolzene Metall, da diese immer Schwefelkies enthalten und letzterer immer kupferhaltig ist. In einem Falle wurden in 100 g Eisen 0·1 g Kupfer gefunden; zwei Sorten schwedisches Eisen (Roh- und Stab-

(1) Chem. News **24**, 261. — (2) Arch. Pharm. [2] **145**, 231; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **20**, 1.

eisen) und zwei Sorten Harzer Roheisen (Holzkohleneduct) enthielten nur Spuren von Kupfer. **Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.**

Ueber die *Einwirkung der Kälte auf Stahl und Eisen* sind von Brockbank (1), W. Fairbairn (2), J. P. Joule (3) und P. Spence (4) Versuche angestellt. Brockbank kommt zu dem Resultate, dafs Gufseisen eine fortschreitende und bedeutende Abnahme der Tragkraft mit der Erniedrigung der Temperatur unter den Gefrierpunkt erleidet, und dafs im gleichen Mafse auch die Elasticität desselben abnimmt. So hielt z. B. eine Eisenstange, welche hartem Frost ausgesetzt war, nur einen Schlag des zwölfpfündigen Hammers aus, während sie bis zur Temperatur der Werkstätte erwärmt ohne das geringste Anzeichen von Bruch 14 Schläge desselben Hammers ertragen konnte. Die kalten Stäbe zeigten sich krystallinisch, ohne Anzeichen von Faser, die warmen dagegen sehnig und nur in den Bruchstellen etwas krystallinisch. Fairbairn und Joule widersprechen diesen Behauptungen, indem nach Ihnen starke Kälte keinen Einflufs auf die Tragkraft und Elasticität hat, und Spence kommt sogar zu dem Resultate, dafs die Bruchfestigkeit des Eisens durch erniedrigte Temperatur erhöht werde. Die Redaction des Engineering (5) bemerkt zu diesen Abhandlungen : Fafst man die Resultate früherer Forscher, sowie die Erfahrungen beim Eisenbahnbetriebe in Canada, den Vereinigten Staaten, Rufsland und anderen Ländern mit sehr strengem Winter zusammen, so kann wenig Zweifel bestehen, dafs die Kälte eine Verminderung der Widerstandsfähigkeit gegen Stofs und Erschütterung bewirkt, insbesondere bei solchen Eisensorten, wie sie ge-

(1) Chem. News **22**, 62. — (2) Chem. News **22**, 89. — (3) Chem. News **22**, 101 u. 145. — (4) Chem. News **22**, 124. Alle vier Abhandlungen zusammengefafst Engineering, Febr. 1871, 82; im Ausz. Dingl. pol. J. **200**, 366; Polyt. Centr. 1871, 476. — (5) Engineering, Febr. 1871, 82 durch Dingl. pol. J. **200**, 366; Polyt. Centr. 1871, 476.

wöhnlich zur Schienenfabrikation benutzt werden, und vornehmlich bei Eisen, in welchem Phosphor in irgend einem beträchtlichen Grade anwesend ist. Stahl hingegen scheint weniger in dieser Hinsicht beeinflufst zu werden.

Mangan-legirungen. A. R. v. Schrötter (1) bemerkt, dafs der eigentliche Entdecker eines im Grofsen ausführbaren Verfahrens, das Mangan zu Legirungen zu verwenden, nicht J. F. Allen (2), sodern der im Jahre 1849 gestorbene Hofrath R. v. Gersdorff sei. Auch Er (Schrötter) habe schon früher eine Legirung vnn Mangan und Kupfer durch Glühen von Manganoxyduloxyd mit Kupferoxyd und Kohle und eine solche von Mangan, Kupfer und Zink dargestellt.

Lüsterfarben auf Metallen. C. Puscher (3) erzeugt *Lüsterfarben auf Metallen*, indem Er letztere in Lösungen von unterschwefligsauren Metallsalzen erwärmt. Ein Gemisch von der Lösung von 3 Loth unterschwefligsaurem Natron in 1 Pfd. Wasser mit einer solchen von 1 Loth Bleizucker in 1 Schoppen Wasser ist geeignet, um mit Metallgegenständen auf 70 bis 80° R. erwärmt, Schwefelblei auf den Metallen in dichter Schicht abzulagern und dabei dieselben goldgelb, kupferroth, blau und blauweifs zu färben. Wenn man die Lösung auf 70 bis 80° R. erwärmt hat, mufs sie bei dieser Temperatur erhalten werden; Puscher schlägt dazu das Einsetzen der Töpfe mit der Flüssigkeit in Haarpolster vor. Statt des Bleizuckers kann auch Kupfervitriol angewendet werden und erhält man dann auf Messing besonders schöne Farben.

Derselbe (4) versieht Metallgegenstände mit einem *dauernden glänzenden schwarzen Ueberzug*, indem Er in einen gufseisernen Topf eine dünne Schicht von Steinkohlen ausbreitet, durch einen Rost getrennt von den Steinkohlen die Metallgegenstände in denselben Topf bringt,

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 458. — (2) Jahresber. f. 1870, 1108. — (3) Dingl. pol. J. **199**, 406. — (4) Dingl. pol. J. **202**, 92; Bull. soc. chim. [2] **16**, 357.

denselben mit einem Deckel schliefst und auf Koksfeuer 1/4 Stunde lang so stark erhitzt, dafs der Boden des Topfes angehende Rothgluth zeigt. — Kleine Gegenstände kann man auch mit Steinkohlenstückchen gemischt in einer Kaffeetrommel erhitzen.

Towle (1) hat einen Apparat construirt, welcher zum *Versilbern u. s. w. der inneren Wandung von Metallröhren* dienen soll. Ohne Abbildung ist die Beschreibung nicht gut zu geben. Metallüberzüge.

Franz Stolba (2) giebt folgende Methode zum *Vernickeln* von Schmiedeeisen, Gufseisen, Stahl, Kupfer, Messing, Zink und Blei an. In einem passenden Gefäfs, am besten einem Kupferkessel, vermischt man eine gesättigte Chlorzinklösung mit etwa dem doppelten Volum Wasser. Man erhitzt die Lösung zum Sieden und beseitigt etwa entstehende Trübung durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure. Die mit Nickel zu überziehenden Gegenstände werden sorgfältig gereinigt in die Zinklösung gebracht. Fügt man nun zu der siedenden Flüssigkeit etwas Zinkpulver, so überziehen sich die Gegenstände mit einer dünnen Zinkschicht, auf der das Nickel gut haftet. Zu der Lösung giebt man nun in fester oder gelöster Form Chlorür oder Sulfat und Kaliumdoppelsulfat von Nickel, bis die Flüssigkeit grün erscheint, setzt einige Zinkblechschnitzel zu und kocht anhaltend. Sorgt man dafür, dafs die Flüssigkeit klar bleibt, so bekommt man eine fest haftende, auf polirten Gegenständen glänzende, auf matten Gegenständen matte Nickelschicht, vom Glanze des Stahls, aber etwas gelber Farbe. — Auf dieselbe Weise läfst sich eine *Kobalt*schicht auf Metallen niederschlagen, aber diese ist nicht so schön als der Nickelüberzug und wird viel leichter durch die Luft angegriffen.

(1) Aus Engineering, Mai 1871, 369; Dingl. pol. J. **201**, 49. — (2) Dingl. pol. J. **201**, 145.

Metallüberzüge.

Der Fabrikant Oudry in Paris benutzt jetzt die *Galvanoplastik* zur Herstellung von Objecten aus verschiedenen Metallen, wie Kupfer, Bronze, Messing u. s. w. E. Kopp (1) schildert das Verfahren von Oudry, welches darin besteht, dafs man die Stellen der Metallgegenstände, die man nicht mit Kupfer bedecken will, durch einen Lack vor der galvanischen Verkupferung schützt. Indem man wiederholt solche „Reserven“ auf die Objecte bringt, ehe man dieselben mit Metallen galvanisch überzieht, kann man die schönsten Metallzeichnungen erzeugen.

---

Metalloïde, Säuren, Oxyde, Salze. Sauerstoff.

Nach einem Berichte von Sim. Schiele (2) benutzt Mallet zur Darstellung von *Sauerstoff aus Luft* die Eigenschaft des Wassers, mehr Sauerstoff als Stickstoff zu absorbiren. In dem von Mallet construirten Apparate wird Luft durch Wasser geprefst, das in einem senkrechten Cylinder sich befindet. Das absorbirte Gas wird durch eine Pumpe dem Wasser entzogen, in einem zweiten Cylinder mit Wasser gedrückt und dieser Procefs acht Mal wiederholt. Die aus den verschiedenen Gefäfsen in das nächste hinübergeprefste Luft hatte folgende Zusammensetzung :

| | Atmosph. Luft | Zusammensetzung der Luft nach Pressung durch den Cylinder : 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Stickstoff | 79 | 66·67 | 52·5 | 37·5 | 25 | 15 | 9 | 5 | 2·7 |
| Sauerstoff | 21 | 33·33 | 47·5 | 62·5 | 75 | 85 | 91 | 95 | 97·3. |

Nach einer Mittheilung von Jos. Philipps (3) isolirt Mallet *Sauerstoff aus der Luft* unter Anwendung von Kupferchlorür. Kupfer wird in Salzsäure bei Luftzutritt

(1) Monit. scientif. [3] **1**, 404. — (2) Journal f. Gasbereitung 1870, 588; Dingl. pol. J. **199**, 112. — (3) Dingl. pol. J. **200**, 466.

gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand erhitzt, bis das Chlorid in Chlorür übergeführt ist. Dieses wird nun feucht an die Luft gestellt und nachdem es Sauerstoff aufgenommen hat geglüht, wodurch der Sauerstoff wieder frei, der Rückstand aber so erhalten wird, dafs er mit Wasser befeuchtet neue Mengen von Sauerstoff aufnehmen kann.

J. Gamgee (1) schildert den gegenwärtigen Standpunkt der *künstlichen Eisgewinnung*. Wasser.

Laborde (2) hat durch Experimente gezeigt, dafs die geringe Erwärmung, welche Wasser erleidet, wenn man eine Flamme auf seine Oberfläche wirken läfst, nicht bedingt ist durch die schnellere Verdunstung an der Oberfläche, sondern dadurch, dafs die Flamme nicht in das Wasser einzudringen vermag. Namentlich wenn das Wasser zu Schaum zertheilt ist, widersteht es der Erwärmung durch die Flamme.

Joh. Stingl (3) verfolgte die Wirkung der auf dem Südbahnhofe in Wien von Bérenger eingeführten Methode zum *Weichmachen des Dampfkesselspeisewassers* durch chemische Untersuchungen. Das Verfahren besteht darin, dafs das Wasser mit Kalklösung versetzt und die trübe Flüssigkeit darauf durch Filtriren von den suspendirten Massen befreit wird. Sehr gypshaltiges oder an Chlorcalcium reiches Wasser wird nachher noch mit Soda versetzt.

(1) Monit. scientif. [3] **1**, 470. — (2) Compt. rend. **72**, 561. — (3) Dingl. pol. J. **202**, 864.

Wasser.

Die Mengen sind bezogen auf 10000 Theile Wasser:

| | Wasser vor dem Weichmachen: | Wasser nach dem Weichmachen: |
|---|---|---|
| Kochsalz | 0·8029 Theile | 0·8237 |
| Chlormagnesium | 0·2986 „ | 0·2892 |
| Gyps | 1·9398 „ | 1·6796 |
| Kohlens. Kalk | 1·8380 „ | 0·0292 |
| „ Magnesia | 1·4729 „ | 0·0178 |
| Kieselsäure | 0·0715 „ | 0·0580 |
| Organ. Substanz | 1·9853 „ | 1·4370 |
| | 8·4540 „ | 4·3345. |

10000 Theile des Wassers gaben beim Kochen vor dem Weichmachen 3·3510 Theile, nach dem Weichmachen 0·0305 Theile als Niederschlag. Derselbe hatte die Zusammensetzung:

| | Vor dem Weichmachen: | Nach dem Weichmachen: |
|---|---|---|
| Kohlens. Kalk | 2·3420 | 0·0265 |
| „ Magnesia | 1·0090 | 0·0040 |
| | 3·3510 | 0·0305. |

Der von dem Wasser abgelagerte Kesselstein hatte die Zusammensetzung:

| | Vor dem Weichmachen: | Nach dem Weichmachen: |
|---|---|---|
| Kohlens. Kalk | 73·87 | 1·41 |
| „ Magnesia | 19·40 | 1·57 |
| Gyps | 2·29 | 76·60 |
| Eisenoxyd, Thonerde | 3·07 | 1·52 |
| Kieselsäure, Sand | 0·83 | — |
| Kiesels. Kalk | — | 0·65 |
| Chlorcalcium | — | 0·07 |
| Organisches u. Wasser | 0·93 | 18·23 |
| | 100·39 | 100·05. |

Aus dem weich gemachten Wasser hatte sich der Kesselstein nur in Form eines Schlammes abgelagert, während aus dem ursprünglichen Wasser dichte feste Krusten sich auf den Siederöhren abschieden.

W. Odling (1) schildert in einem Vortrage die Fortschritte der *Chlorfabrikation* in neuerer Zeit und berücksichtigt dabei namentlich die Verfahren von Weldon (2) und von Deacon (3). Chlor.

Walt. Weldon (4) giebt in einem Circular einen Bericht über die technische Bedeutung Seines *Chlorbereitungsverfahrens*. Es geht aus demselben hervor, dafs Weldon in neuerer Zeit Magnesia statt Kalk zum Neutralisiren der Manganlauge anwendet und das entstehende Chlormagnesium nachher glüht, um die Salzsäure wieder zu gewinnen.

Henry Deacon (5) liefert eine eingehende Schilderung der Versuche, die Ihn zu Seiner *Chlorbereitungsmethode* (6) geführt haben.

W. H. Chandler (7) giebt historische Notizen über die Gewinnung von *Brom* und *Jod*. Nach Ihm betrug die im Jahre 1870 in den vereinigten Staaten von Nordamerika dargestellte Menge von Brom 125000 Pfund. Die Bromindustrie wurde namentlich betrieben in Tarentum, Sligo und Natrona in West-Pensylvanien, in Pomeroy, in Ohio und in Kanawha in West-Virginien. Brom, Jod.

E. C. C. Stenford (8) ersetzt die Einäscherung der Seetange zum Zwecke der *Jodgewinnung* durch trockene Destillation derselben in Retorten, wie sie zur Torfdestillation benutzt werden. Er vermeidet so jeden Jodverlust und erhält als werthvolle Nebenproducte Gas, Theer, Ammoniak, Essigsäure und fein vertheilte Kohle, die zur Entfärbung und zur Desinfection sehr gut benutzt werden kann. Jod.

(1) Chem. News **23**, 210; Dingl. pol. J. **200**, 407. — (2) Jahresber. f. 1870, 1109. — (3) Jahresber. f. 1870, 1110. — (4) Chem. News, Beilage zu der Nummer vom 29. Dec. 1871; Dingl. pol. J. **201**, 354. — (5) Engineering 1870, 316; Dingl. pol. J. **200**, 398. — (6) Jahresber. f. 1870, 1110. — (7) Chem. News **23**, 77. — (8) Aus Abel's Bericht über die Ausstellung in London 1871; Bull. soc. chim. [2] **15**, 300.

J. Lawrence Smith (1) giebt eine Schilderung der fabrikmäſsigen Gewinnung von Sauerstoff, Wasserstoff, Phosphor, Brom, Jod, so wie die Verwendung von Phosphor zu Herstellung von Zündhölzern. Er bezieht sich dabei auf die Pariser Weltausstellung vom Jahre 1867.

Schwefelsäure. Derselbe (2) veröffentlicht eine Abhandlung über den Stand der Schwefelsäurefabrikation auf der Pariser Ausstellung im Jahre 1867.

James Stoddart (3) empfiehlt die Kammersäure in der Weise zu concentriren, daſs man dieselbe in Bleipfannen auf 149 bis 150° C. erwärmt und dann einen Strom von atmosphärischer Luft durch dieselbe leitet, während durch die Pfannenfeuerung die genannte Temperatur erhalten bleibt. Man kann so Schwefelsäure bis zu einem spec. Gew. von 1·7 concentriren. Auch ganz concentrirte Schwefelsäure kann man nach der Methode darstellen, wenn man die Temperatur auf 260° C. steigert.

Friedrich Bode (4) weist darauf hin, daſs die Methode von Stoddart manche Uebelstände besitze. Um der Luft eine möglichst innige Berührung mit der Säure zu geben, muſs man letztere in hoher Schicht anwenden und dabei den Boden der Pfannen mehr belasten, als es in den gewöhnlich gebrauchten flachen Pfannen nöthig ist. Der Boden der Pfanne muſs, damit er die Last tragen kann, durch Eisenplatten unterstützt werden, die dann wieder die Wärme der Feuerung schwer zur Pfanne gelangen lassen. Der Verlust an Säure wird nach Stoddart's Methode gröſser sein, als nach der gewöhnlichen. Diese Uebelstände wiegen vielleicht die nur geringe Ersparung an Brennmaterial mehr als auf.

John Galletly (5) theilt mit, daſs es Ihm gelungen sei, in Bleipfannen Schwefelsäure bis zu dem spec. Gew.

(1) Am. Chemist [2] **2**, 41. — (2) Am. Chemist [2] **1**, 367. — (3) Chem. News **22**, 167; Dingl. pol. J. **200**, 419. — (4) Dingl. pol. J. **201**, 45; Chem. News **24**, 82. — (5) Chem. News **24**, 106; Dingl. pol. J. **201**, 538.

1·830 zu concentriren, ohne dafs die Pfanne stark angegriffen sei, indem Er die Säure nur auf die Temperatur von 205° erwärmte und einen Luftstrom hindurchtreten liefs. Der Verlust an Schwefelsäure durch Verdampfen (11·19 Proc.) war allerdings bedeutender, als bei der älteren Concentrationsmethode (8·8 Proc.) Verf. glaubt, man könnte diesen Verlust durch Anwendung passender Condensationsräume vermeiden. Schwefelsäure.

G. Lunge (1) bespricht die *Wiedergewinnung der salpetrigen Säure in Schwefelsäurefabriken.* Der hohe Preis, den der Natronsalpeter jetzt erlangt hat, macht es durchaus nothwendig, in den Schwefelsäurefabriken einen Verlust an Salpeter zu vermeiden. Fast allgemein wird jetzt der von Gay-Lussac angegebene Apparat benutzt, um durch concentrirte Schwefelsäure den aus der Bleikammer entweichenden Gasen die salpetrige Säure zu entziehen. Diese allgemeine Anwendung des Gay-Lussac-schen Verfahrens wurde vorzüglich ermöglicht durch die Construction eines Thurmes, in welchem die von der concentrirten Schwefelsäure aufgenommene salpetrige Säure derselben wieder entzogen werden kann. Um die Construction dieses Thurmes hat sich John Glover die gröfsten Verdienste erworben, der Apparat geht gewöhnlich unter dem Namen *Glover's Thurm.* In diesem Thurme wird die von dem Gay-Lussac kommende, mit salpetriger Säure beladene Schwefelsäure (Salpeterschwefelsäure) mit Kammersäure gemischt und das Gemenge von beiden fliefst durch den Apparat von oben nach unten, während von unten nach oben die von den Kiesöfen kommende schweflige Säure den Thurm durchstreicht. Durch die Kammersäure wird die Salpeterschwefelsäure so verdünnt, dafs die gröfste Menge von salpetriger Säure sofort frei wird. Beim weiteren Vordringen des Säuregemisches durch den

(1) Dingl. pol. J. **201**, 341; Chem. Centr. 1871, 618.

Schwefelsäure.

Thurm wird der Rest der salpetrigen Säure zur Oxydation der schwefligen Säure benutzt oder mit dieser in die Bleikammer geführt. Die vom Kiesofen kommenden Gase werden in dem Thurm so abgekühlt, dafs sie von dem Apparate aus direct in die Bleikammer eintreten können. Die Schwefelsäure endlich verläfst den Thurm unten mit einer Concentration von 60 bis 62° B., sie wird also durch die heifsen Kiesgase zum gröfsten Theil vom Wasser befreit. Man kann die den Glover'schen Thurm verlassende Säure direct zur Speisung des Gay-Lussac benutzen. Dieser Denitrirungsapparat von Glover besitzt also bedeutende Vorzüge vor allen sonstigen Einrichtungen, mit denen der aus dem Gay-Lussac abfliefsenden Salpeterschwefelsäure die salpetrige Säure entzogen werden kann. Durch Benutzung von Wasser oder Wasserdampt zu diesem Zwecke wurde die Schwefelsäure immer sehr bedeutend verdünnt und mufste in besonderen Apparaten wieder concentrirt werden, um den Gay-Lussac mit derselben betreiben zu können. Der Thurm besteht aus einem etwa 25 Fufs hohem Balkengerüste, in dem eine Bleikammer hängt von 6 Fufs Länge und 10 Fufs Breite. Diese Bleikammer ist unten mit der Säure widerstehenden Backsteinen, oben mit Koks gefüllt. Die Zu- und Ableitungsrohre für die Gase sind etwa 2 Fufs weit. Ueber dem Thurm sind Bleikästen aufgestellt, in die die Salpeterschwefelsäure und die Kammersäure durch Monte-jus hinaufgedrückt werden. Beide Säuren werden erst im Innern des Thurmes mit einander gemischt, so dafs die freiwerdende salpetrige Säure direct in die Bleikammern entströmen kann. Das Gemisch wird nachher fein vertheilt als Regen durch die Füllung des Thurmes geleitet. Lunge beschreibt die Monte-jus, die in den Schwefelsäurefabriken gewöhnlich zum Transportiren der Säuren benutzt werden; ohne Abbildung ist die Beschreibung nicht verständlich, es sei auf das Original verwiesen. — Der Glover'sche Thurm mufs natürlich in die Nähe der Kies-

öfen gestellt werden, etwa 20 bis 30 Fufs von den Oefen entfernt glaubt Lunge den günstigsten Platz zu finden für den Apparat. Zu nahe an den Ofen gestellt wird der Thurm mit zu heifsen Gasen gespeist, zu weit von den Kiesöfen entfernt erhält der Thurm zu kalte Gase, so dafs die Concentration der Säure durch dieselben nicht mehr gehörig vor sich geht. In der richtigen Stellung des Thurms gegen den Kiesbrennofen sind jedenfalls noch Schwierigkeiten zu überwinden. In vielen Fabriken wird die Säure, eben weil man den Thurm vor zu heifsen Gasen schützt, nur auf 57 bis 58° B. concentrirt werden, während sie zum Betriebe des Gay-Lussac durchaus 62° B. zeigen mufs. Für solche Fabriken schildert Lunge schliefslich noch eine Concentrationspfanne für die Schwefelsäure. Dieselbe soll aus einem Stück Bleiblech von $^1/_4$ Zoll Wandstärke hergestellt werden, indem man den Rand $16^1/_2$ Zoll hoch aufbiegt. Die fertige Pfanne ist 5 Fufs breit und 33 Fufs lang. Die Feuerung, von der die Flamme unter ein Gewölbe über die Pfanne wegschlägt, liegt auf einer schmalen Seite der Pfanne; die Flamme kann nirgends die Wandung der Pfanne direct berühren, überall ist sie durch feuerfeste Steine geschützt. Schwefelsäure.

Friedr. Bode (1) hebt einige Uebelstände hervor, die die Einführung des Thurmes von Glover in die Fabriken bringen würde. Der Thurm vermindert den Zug von den Kiesöfen in die Kammern, die Verbrennung von Kiesen oder Blenden, welche Flugstaub liefern, erschwert den Betrieb des Glover'schen Thurmes ungemein, endlich ist ein Hauptvortheil des Apparates, dafs er die Schwefelsäure concentrirt, auch in anderer Weise durch die Verbrennungswärme der Kiese zu erzielen; man kann die Gase von den Kiesöfen unter Concentrationspfannen treten lassen. Dabei wird, wie Bode berechnet, genau dieselbe Wasser-

(1) Dingl. pol. J. **202**, 448.

verdampfung möglich sein, als in dem Glover'schen Thurm.

G. Lunge (1) widerlegt diese Einwürfe von Bode. Die Anwendung der Wärme der Kiesöfen zum Concentriren der Säure in Pfannen ist in England, wo man unmittelbar hinter dem Ofen die Wärme der Gase zur Erhitzung eines Gemisches von Salpeter und Schwefelsäure benutzt, unmöglich, die Gase würden die Bleipfannen zu stark angreifen. Bei Pfannenconcentration ist ein Verlust an Säure nicht zu vermeiden, der im Glover'schen Thurme unmöglich ist. Bei richtiger Schichtung der Füllung und hinreichendem Querschnitt verringert der Thurm den Zug gar nicht.

Arsengehalt der Producte von Sodafabriken.

H. A. Smith (2) verfolgte den *Arsengehalt der zur Schwefelsäurefabrikation benutzten Kiese in den Producten der Sodafabrikation.*

Die Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt :

| Kies aus : | | Anzahl der Analysen | Arsengehalt in Procenten |
|---|---|---|---|
| Spanien | Mason's Gruben | 10 | 1·7453 |
| | Tharsis Gruben | 10 | 1·6517 |
| Belgien | | 8 | 0·9437 |
| Westphalen | | 8 | 1·8783 |
| Norwegen | harter | 8 | 1·6490 |
| | weicher | 8 | 1·7085 |

(1) Dingl. pol. J. **202**, 582. — (2) Chem. **23**, 221; Dingl. pol. J. **201**, 415.

Arsengehalt der Producte von Sodafabriken.

| Bezeichnung der arsenhaltigen Substanz : | Anzahl der Analysen | Arsengehalt in Procenten |
|---|---|---|
| Kies vor dem Rösten . . . . . . . . . . . | 8 | 1·649 |
| Kies nach dem Rösten . . . . . . . . . . | 4 | 0·465 |
| Schwefelsäure . . . . . . . . . . . . . . | 15 | 1·051 |
| Absatz in dem Canal zwischen Kiesofen und Bleikammer . . . . . . . . . . . . . . . | 4 | 46·360 |
| Absatz auf der Sohle der Bleikammer . . . . | 5 | 1·857 |
| Salzsäure . . . . . . . . . . . . . . . . | 8 | 0·691 |
| Schwefels. Natron . . . . . . . . . . . . | 15 | 0·029 |
| Sodarückstand . . . . . . . . . . . . . . | 6 | 0·442 |
| Kohlens. Natron . . . . . . . . . . . . . | 12 | — |
| Wiedergewonnener Schwefel (ungereinigt) . . . | 4 | 0·700 |
| Wiedergewonnener Schwefel (nach Mond's neuestem Verfahren gereinigt) . . . . . . | 2 | 0·000 |

Bei den obigen Versuchen wurde harter norwegischer Kies benutzt. Die Quantität Arsen, die aus demselben in die verschiedenen Producte der Fabrik eintritt, ergiebt sich aus untenstehender Tabelle :

| | Tonnen Arsen |
|---|---|
| 100 Tonnen harter norwegischer Kies enthalten vor dem Rösten | 1·649 |
| 100 „ „ „ „ „ nach „ „ | 0·465 |
| 100 Tonnen Kies gaben 140·875 Tonnen $H_2SO_4$, welche enthalten | 1·481 |
| 140·875 Tonnen $H_2SO_4$ gaben 104·9 Tonnen HCl, welche enthalten | 0·724 |
| 140·875 Tonnen $H_2SO_4$ gaben 204·12 Tonnen $Na_2SO_4$, welche enthalten . . . . . . . . . . . . . . . . . | — |

Schwefel aus den Sodarückständen.

Louis Mond (1) protestirt gegen den Inhalt einer im Jahresbericht für 1868, S. 926 enthaltenen Note, in der nach einem Aufsatze von A. Scheurer-Kestner geschichtliche Daten über die Erfindung der *Wiedergewinnung von Schwefel aus den Sodarückständen* angeführt sind. Er behauptet, die Erfindung selbst unabhängig von Guckelberger gemacht zu haben und unterstützt Seine Behauptung durch ein Zeugnifs, welches Letzterer Ihm im Juni 1862 ausstellte. Die Note im Jahresbericht für 1868 ent-

(1) Dingl. pol. J. **202**, 266.

Schwefel aus den Sodarückständen.

halte den Scheurer-Kestner'schen Aufsatz nicht in treuer Wiedergabe, sondern durch Verstellung und Ausschmückung verschiedener Stellen verändert.. Der Verfasser der genannten Note, Theophil Engelbach, hat noch kurz vor Seinem Tode auf Mond's Angriffe geantwortet (1). Die vollständig aus der Luft gegriffene Verdächtigung, durch eine absichtliche Veränderung des Aufsatzes von Scheurer-Kestner in der Streitfrage Partei ergriffen zu haben, weist Engelbach mit Entschiedenheit zurück. Er zeigt durch Anführung der betreffenden Stelle aus Scheurer-Kestner's Abhandlung, daſs Er dessen Ansicht in jener Note ganz treu wiedergegeben hat. Er habe nur das Bestreben gehabt, den Ansprüchen Aller gerecht zu werden und hätte deshalb die Erklärung gegen Mond ebenso berücksichtigt, wie eine Entgegnung von Mond im Jahresberichte Aufnahme gefunden haben würde, wenn sie überhaupt erschienen wäre.

Abel (2) liefert in Seinem Berichte über die Weltausstellung in London im Jahre 1871 eine Beschreibung von Mond's Verfahren zur *Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen.*

Schwefelkohlenstoff.

H. Hädicke (3) bespricht die *Verwendbarkeit des Schwefelkohlenstoffs in der Technik.* Die Benutzung des Schwefelkohlenstoffdampfes zum Treiben von Maschinen ist nur versuchsweise eingeführt. Wichtig aber ist die Benutzung des Schwefelkohlenstoffs zum Extrahiren von Fett aus Oelsamen, Knochen, Putzlumpen u. s. w. Damit die Rückstände, welche nach dem Ausziehen des Oeles aus Rübsamen bleiben, als Viehfutter benutzt werden können, entfernt Verf. aus denselben den aufgesogenen Schwefelkohlenstoff durch Wärme und Dampf, unter Benutzung eines im Original geschilderten Apparates.

(1) Dingl. pol. J. **202**, 473. — (2) Bull. soc. chim. [2] **15**, 299. — (3) Dingl. pol. J. **201**, 427.

Im Scientific American (1) wird die technische Verwendbarkeit von *Kieselguhr* besprochen; es wird darauf aufmerksam gemacht, dafs diese Substanz zur Herstellung von künstlichen Steinen, zur Bereitung von hydraulischem Mörtel und zum Aufsaugen von Nitroglycerin benutzt werden kann. Kieselsäure.

Ad. Jacot (2) berichtet über die *Verarbeitung der Kalisalze in Kalusz.* Die vor etwa zwei Jahren dort aufgefundene *Sylvin*ablagerung zeigt dieselben Eigenschaften wie das *Stafsfurter* Material. *Kainit* kommt in noch gröfserer Menge als *Sylvin* vor. Der Kainit von Kalusz enthält 30·04 Proc. Magnesiumsulfat, 29·46 Chlorkalium, 20·67 Chlornatrium und 1·27 Chlorcalcium. Das geförderte Salz wird gepulvert, dann mit heifsem Wasser gelöst und nach dem Klären zur Krystallisation gebracht. Chlorkalium krystallisirt eher aus, als Chlornatrium. Täglich werden schon über 1000 österreich. Centner (81100 kg) Chlorkalium gewonnen. Kalisalze von Kalusz.

J. Lawrence Smith giebt historische und statistische Notizen über die Gewinnung von *Kaliumcarbonat aus Wollschweifs* (3) und über die *Kryolithindustrie* (4). Alkalicarbonate.

A. Scheurer-Kestner (5) versuchte die *Gaize,* das Mineral, welches H. Sainte-Claire-Deville und J. Desnoyers (6) untersuchten, zur Darstellung von Wasserglas zu benutzen. Das rohe Material giebt beim Kochen mit Aetznatron eine braune Lösung, die durch Knochenkohle entfärbt werden kann. Die braune Färbung rührt von organischen stickstoffhaltigen Substanzen her, die durch Glühen der *Gaize* entfernt werden können. Das Glühen übt auf die Löslichkeit der vorhandenen löslichen Kiesel- Wasserglas.

(1) Chem. News **23**, 279. — (2) Compt. rend. **73**, 995; Dingl. pol. J. **202**, 477; Chem. Centr. 1871, 710; Chem. News **24**, 240. — (3) Chem. News **23**, 9. — (4) Chem. News **23**, 270. — (5) Compt. rend. **72**, 767; Chem. Centr. 1871, 521; Bull. soc. chim. [2] **15**, 18. (6) Jahresber. f. 1870, 1134.

Wasserglas. säure (Infusorienerde) keine nachtheilige Wirkung aus. Es gelang dem Verfasser nicht, ein Alkalisilicat aus der *Gaize* durch Kochen mit Aetznatron, selbst unter Druck, zu erhalten, welches mehr als 67 bis 69 Proc. Kieselerde enthält, während in dem Wasserglas des Handels 76 Proc. davon enthalten sind. Das Alkalisilicat, welches Scheurer-Kestner erhielt, entsprach der Formel $5\,Si\Theta_2 . 2\,Na_2\Theta$.

Dumas (1) macht darauf aufmerksam, dafs die *Gaize*, wenn auch nicht zur Herstellung von Wasserglas, doch zu manchen anderen Zwecken benutzt werden könnte, namentlich zur Darstellung von künstlichen Steinen.

Kalk. O. Čech (2) erklärt, dafs der von Ihm als *Steinmann's Kalkofen* beschriebene Apparat (3) von H. Siemens herrührt und deshalb nach diesem benannt werden mufs.

Aetzbaryt, Schwefelbaryum. G. Lunge (4) schildert die Methoden der Fabrikation von *Aetzbaryt* und *Schwefelbaryum*, wie Er sie in einer französischen Fabrik kennen lernte, in der Aetzbaryt benutzt wurde zur Gewinnung von Zucker aus Melasse. Der *Aetzbaryt* wurde dargestellt aus Baryumcarbonat, indem 300 kg von diesem mit 200 kg Kohlenklein in einem dem Puddelofen ähnlich construirten Ofen unter fortwährendem Umkrücken bei reducirender Flamme etwa 6 Stunden auf Weifsgluth erhitzt wurde. Die fertige Masse wurde systematisch ausgelaugt in Apparaten, in denen Rührwerke ohne Unterbrechung thätig waren. Kamen letztere in Ruhe, so war die Gefahr nahe, dafs der Inhalt der Auslaugegefäfse zu einer steinharten Masse erstarrte. Die Rückstände, noch reich an Baryumverbindungen, wurden der Ofenbeschickung wieder zugesetzt, die Lösung aber in Vacuumapparaten (zum Abhalten der Kohlensäure der Luft) entweder bis zur Krystallisation oder bis zu der Concen-

(1) Compt. rend. **72**, 769. — (2) Dingl. pol. J. **200**, 144. — (3) Jahresber. f. 1870, 1119. — (4) Dingl. pol. J. **202**, 76; Bull. soc. chim. [2] **16**, 357.

tration eingedampft, die die Melasseverarbeitung erforderte. — *Schwefelbaryum* wurde genau so dargestellt, auch auf 300 kg Baryumsulfat 200 kg Kohlenklein verwendet. Der Procefs verläuft aber schneller, in 24 Stunden konnten 12 bis 14 Ofenchargen verarbeitet werden.

Durch mikroskopische Untersuchungen erkannte Carl Fürstenau (1) in guten *Ultramarinsorten* drei Bestandtheile : blaugefärbte glasartig gesinterte Massen, dunkelblaue Körner, von denen die gröfseren einen weifsen Kern besafsen und endlich weifse Körner von nicht verändertem Kaolin und emailartigen Massen. Verf. hält deshalb die Analysen von Ultramarinen für sehr ungeeignet, um über die Güte der Farbe ein Urtheil zu geben. Er hat sich bemüht Farben herzustellen, die frei von den weifsen Substanzen waren. So kam Er zu zwei Reihen von Ultramarinsorten, solche mit rein blauer Farbe, welche gegen Alaun nicht beständig waren, und solche mit einem Stich ins Violette, welche von Alaun nicht verändert wurden. Beide sind ganz bestimmte Silicate. Nur einen englischen Kaolin hat Verf. finden können, der die richtige Zusammensetzung zur Bildung von einer Ultramarinfarbe besafs, alle anderen Kaoline mufsten mit Sand, Infusorienerde u. s. w. gemischt werden, um gute Resultate zu liefern. Ultramarin.

Bei dem *Blaubrennen des Ultramarins direct aus der Rohmasse* hat man, nach C. Fürstenau (2), die Aufgabe zu lösen, aus dem vorübergehend gebildeten Ultramaringrün den Schwefel unter Verhältnissen fortzunehmen, unter denen die Bildung von Schwefelkohlenstoff eintritt. Neben fein vertheiltem Kohlenstoff ist dazu auch freier Schwefel nothwendig, es mufs letzterer in solcher Menge angewendet werden, dafs Fünffach-Schwefelnatrium sich bilden kann. Die Rohmasse mufs endlich nicht sintern beim Erhitzen, Temperatur und Mischung des Silicates mufs danach aus-

(1) Dingl. pol. J. 201, 176. — (2) Dingl. pol. J. 202, 446.

Ultramarin. gewählt werden. 100 Kaolin, 90 Soda, 110 Schwefel, 10 Harz und 10 Kohle, oder 100 Kaolin, 95 Soda, 120 Schwefel, 15 Harz sind geeignete Mischungen. Man pulverisirt zuerst die übrigen Massen ohne Schwefel und Harz, fügt dann das Pulver von den letzten beiden zu und läfst noch einmal durch die Mühlen gehen. Der mit den locker gefüllten Tiegeln beschickte Ofen wird langsam angeheizt, so dafs er in 5 bis 6 Stunden auf dunkele Rothgluth kommt, bei der er 13 bis 20 Stunden erhalten wird. Nach langsamem Abkühlen des Ofens mufs der Inhalt der Tiegel röthlichblau sein; er wird direct dem Schlämmprocesse unterworfen.

W. Stein (1) stellte Versuche an, um die *Constitution des Ultramarins* aufzuklären. Er wies zuerst nach, dafs in dem blauen Ultramarin keine unterschweflige Säure und keine Schwefelsäure, aber geringe Mengen von schwefliger Säure vorkommen und dafs diese Farbe nur Schwefelaluminium, kein Natriumsulfuret enthält. Die Abwesenheit von unterschwefliger Säure folgert Er aus dem Verhalten des Ultramarins gegen Kupfervitriol; es wurde beim Kochen des Gemisches Schwefelkupfer gebildet ohne Entwickelung von schwefliger Säure. Die geringen Mengen von schwefliger Säure erkannte Stein durch Kochen des Ultramarins mit einer alkalischen Lösung von arseniger Säure und nachfolgendes Ansäuern mit Salzsäure. Schwefelwasserstoff konnte nun das Auftreten von schwefliger Säure nicht verdecken. Da aus dem durch Ultramarin und Kupfervitriol gebildeten Schwefelkupfer kein freier Schwefel auszuziehen war, kann in dem Ultramarin kein Polysulfuret enthalten sein. Da endlich Gemische von eisenfreiem Natronsilicat und eisenfreiem Natriumsulfuret beim Schmelzen mit oder ohne Kalkphosphat nur gelbe, nie blaue ge-

(1) Pol. Centr. 1871, 445; Dingl. pol. J. **200**, 299; J. pr. Chem. [2] **3**, 38; Zeitschr. Chem. 1871, 472; Chem. Centr. 1871, 200; Arch. Pharm. [2] **148**, 133; Bull. soc. chim. [2] **16**, 178.

schmolzene Massen erzeugen, so kann überhaupt die blaue Farbe des Ultramarins nicht durch Schwefelnatrium bedingt sein. Es bleibt so nur übrig, Schwefelaluminium als färbenden Bestandtheil zu betrachten. Dafs in dem Ultramarin Schwefelaluminium enthalten sein mufs, folgt auch schon daraus, dafs Gemische von kiesels. Thonerde und Schwefelnatrium beim Schmelzen natronhaltige Silicate bilden; ein Theil des Schwefels mufs gegen Sauerstoff ausgetauscht werden, nur Aluminiumoxyd kann in dem Gemische den Sauerstoff liefern und dafür Schwefelaluminium bilden. Dafs die Kieselsäure hier nicht wirksam ist, folgt daraus, dafs reine Thonerde und Schwefelnatrium in ähnlicher Weise auf einander wirken. Ueber die Eigenschaften des Schwefelaluminiums sind sehr verschiedene Ansichten geäufsert, Verf. suchte Klarheit in die Angaben zu bringen. Aluminiumblech schmolz in einem Strome von Schwefeldampf erhitzt und lebhaftem Erglühen zusammen und war dann bedeckt mit einer gelblichen krystallinischen Schicht von einer Substanz, die durch Erhitzen im Stickstoffstrom von beigemengtem Schwefel befreit die Zusammensetzung $Al_2S_3$ besafs und an der Luft unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff wie gebrannter Kalk zerfiel. Durch Zusammenschmelzen von Thonerde, kohlensaurem Natron und Schwefel, durch Wirkung von Schwefel auf ein Gemisch von Natrium und Aluminium, endlich durch Glühen von Thonerde im Schwefelkohlenstoffdampf erhielt Stein bei niederer Temperatur schwarzes pulverförmiges Schwefelaluminium, das bei stärkerem Erhitzen unter Schmelzen in die oben beschriebene gelbe krystallinische Masse überging. Nach Stein kommt also das Schwefelaluminium in zwei Modificationen vor. Verf. hält nun das *Ultramarin* überhaupt für keine chemische Verbindung von einem Thonerdenatronsilicat mit Schwefelaluminium, eine solche chemische Verbindung ist an sich schon wenig wahrscheinlich und kann auch aus der sehr schwankenden Zusammensetzung des Ultramarins nicht gefolgert werden. Er hält Ultrama- Ultramarin.

Ultramarin. rin nur für eine moleculare Mischung der genannten Bestandtheile. Durch das weifse Thonerdesilicat betrachtet erscheint das schwarze Aluminiumsulfuret blau. Eine ganze Reihe von ähnlichen Erscheinungen führt Stein an, durch welche der eine Hauptsatz der Göthe'schen Farbentheorie unterstützt wird, dafs durch ein trübes von einem Licht erleuchtetes Mittel die Finsternifs blau bis violett erscheint. — Im *weifsen und grünen Ultramarin* sind nach Stein gewisse Mengen von Schwefelnatrium enthalten. Im weifsen Ultramarin ist Einfach-Schwefelnatrium mit einer tief gelbrothen, dem Blau complementären Farbe im Stande, die blaue Farbe verschwinden zu lassen, im grünen Ultramarin ist ein Polysulfuret vom Natrium enthalten, dessen gelbe Farbe mit dem blauen Ultramarin Grün erzeugt. Die *vermeintliche Unfähigkeit des Kali's zur Ultramarinbildung* ist nach Stein (1) bedingt durch das Verhalten der Thonerdekalisilicate gegen Wasser. Schwefelkalium bildet wie das Schwefelnatrium mit Thonerde erhitzt eine blaue Masse, aber beim Behandeln mit Wasser wird die Kaliverbindung zersetzt, sie schützt das unter ihr liegende Schwefelaluminium nicht vor dem Wasser.

Kobaltblau. W. Stein (2) hat bewiesen, dafs ähnlich wie im gewöhnlichen Ultramarin die blaue Farbe durch molekulare Mischung des weifsen Silicates mit dem schwarzen Schwefelaluminium, so auch die blaue Farbe des *Kobaltultramarins* durch die optische Wirkung eines schwarzen Kobaltoxyds neben Thonerde bedingt sei. Um die Oxydationsstufe des Kobalts in dem Kobaltultramarin festzustellen, mufs man diese Farbe im Wasserstoffstrom glühen; von concentrirter Salzsäure wird sie nicht angegriffen, die dabei erwartete Chlorentwickelung konnte nicht benutzt werden.

(1) Pol. Centr. 1871, 515; Dingl. pol. J. **200**, 308; J. pr. Chem. [2] **3**, 187; Zeitschr. Chem. 1871, 473; Arch. Pharm. [2] **148**, 147. — (2) J. pr. Chem. [2] **3**, 428; Dingl. pol. **201**, 420; Arch. Pharm. [2] **148**, 147.

In einer Sorte von Kobaltultramarin wurde so der Sauerstoffgehalt des Kobaltoxydes zu 6·75 Proc. bestimmt. Die Farbe wurde aufserdem durch Schmelzen mit Kali aufgeschlossen und so gefunden : Kieselsäure 4·00 Proc., Thonerde 68·45 Proc., Kobalt 20·80 Proc., Sauerstoff 6·75 Proc. Damit 20·80 Proc. Kobalt 6·75 Proc. Sauerstoff aufnehmen, mufs ein Gemisch der beiden Oxyde $CoO . Co_2O_3$ und $4 CoO . Co_2O_3$ gebildet sein. Simon gelang es unter Stein's Leitung, durch Glühen eines innigen Gemisches von käuflichem Kobaltoxyd mit Thonerde ein schönes Blau zu erzeugen.

E. Desclabissac (1) giebt eine Reihe von Vorschriften für die fabrikmäfsige Darstellung von *mangans. und übermangans. Salzen.* 500 Pfd. Kalilauge (45° B.) und 105 Pfd. Kaliumchlorat werden in einem eisernen Kessel eingedampft, dann 182 Pfd. fein gepulverten Braunsteins zugefügt und das Gemisch bis zum ruhigen Fliefsen erhitzt. Die unter Umrühren erkaltete Masse wird in kleineren eisernen Kesseln bis zur Rothgluth erhitzt und nach dem abermaligen Erkalten mit Wasser ausgekocht. Mangans und übermangans. Salze.

Eine Lösung von 12 Th. Natriumhydrat (86 Th. Natronlauge von 1·337 und 34 Th. Natronlauge von 1·365 spec. Gew.) wird mit 12 Th. Kaliumchlorat und 18 Th. Braunstein zusammengeschmolzen, bis die Masse beginnt krümlich zu werden. So vorbereitet wird das Gemisch in eisernen Häfen zur Rothgluth erhitzt und nach dem Erkalten mit 200 bis 220 Th. heifsem Wasser ausgezogen.

10 Th. Aetznatron und 1 Th. Kalisalpeter werden zusammengeschmolzen und in die ruhig fliefsende Masse 6 Th. stark erhitztes Braunsteinpulver eingetragen. Der geschmolzene Inhalt der Tiegel wird, wenn er sich möglichst vollständig mit tief grüner Farbe in Wasser löst, mit Löffeln ausgeschöpft, der Tiegel darauf gleich wieder beschickt. Der

(1) Aus Verh. d. Vereins z. Beförd. des Gewerbefl. in Preufsen 1870, 142; Dingl. pol. J. **201**, 58.

Mangan- und übermangans. Salze.

beim Lösen der Schmelze in Wasser im Kessel bleibende Schlamm wird mit Wasser ausgelaugt und dieses Wasser bei Lösung einer neuen Schmelze angewandt; oder man leitet in die wässerige Lösung Chlor ein und benutzt die Flüssigkeit dann als besonderes Desinfectionsmittel.

Schliefslich erwähnt der Verf. die Methode von Tessié du Motay und Maréchal, welche die Schmelze von Natriummanganat, die sie erhalten durch Zusammenschmelzen von Chlorbereitungsrückständen mit Aetznatron bei Luftzutritt, auf Natriumpermanganat verarbeiten durch Behandlung derselben mit Magnesiumsulfat. Die Reaction verläuft nach der Gleichung :



$$3\,Na_2MnO_4 + 2\,MgSO_4 + 2\,H_2O = 2\,NaMnO_4 + 2\,Na_2SO_4 + 2\,MgH_2O_2 + MnO_2.$$

Der Verf. hebt hervor, dafs Luftzutritt zu den Schmelzen durchaus nothwendig sei, wenn man gute Oxydation erzielen wolle, die oxydirenden Salze allein reichten nicht hin. — Braunstein und Natronsalpeter längere Zeit in der Muffel eines Steingutofens bis zur hellen Rothgluth erhitzt, nach dem Erkalten mit heifsem Wasser ausgezogen, liefern eine Lösung, die beim Erkalten fast farblose glaubersalzähnliche Krystalle sich bilden läfst von der Zusammensetzung $Na_2MnO_4 + 10\,H_2O$. Beim Auflösen in Wasser zersetzen sich die Krystalle etwas und färben sich dadurch grün.

Mennige.

G. Mercier (1) stellte die Verhältnisse fest, unter denen die Bildung von *Mennige* aus Bleioxyd stattfindet. Er zeigte zuerst, dafs die gewöhnlich zu diesem Zwecke angewandten Flammöfen sehr wenig geeignet wären eine gute und sichere Fabrikation zu erlauben, die reducirende Wirkung der Flamme auf der einen, die Schwankung in der Temperatur des Ofens auf der anderen Seite wirken störend. Auf Rivot's Vorschlag benutzte Mercier zu

(1) Ann. min. [6] **19**, 1; Ann. Chem. Pharm. **160**, 252.

Seinen Versuchen einen Muffelofen. Hauptbedingung für die richtige Mennigbildung ist aufser genügendem Luftzutritt Constanz der günstigsten Temperatur. Diese liegt etwas unterhalb der deutlichen Rothgluth. Wenn die Kanten des Muffelbodens gerade anfingen roth zu erscheinen, erfolgte die Bildung der Mennige am besten und schnellsten, höhere Temperatur zersetzte die entstandene rothe Farbe wieder. In der folgenden Zusammenstellung sind die Resultate von einer Versuchsreihe gegeben, bei der Massicot auf einer Eisenplatte in den Muffelofen geschoben, von Zeit zu Zeit herausgezogen und gewogen wurde : Mennige.

| Nr. der Wägung | Zeit nach der letzten Wägung | Zeit nach Beginn des Versuchs | Gewicht der Probe: kg | Unterschied im Gewichte: g | Bemerkungen. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0 | 0 | 1·4276 | 0 | Die Platte wog 0·9276 kg und trug 0·500 kg Massicot. |
| 2. | 30′ | 30′ | 1·4265 | — 1·1 | Einige rothe Flecke kündigen den Beginn der Mennigbildung an. |
| 3. | 50′ | 1h 20′ | 1·4265 | 0 | Die Farbe wird lebhafter roth. |
| 4. | 40′ | 2h | 1·4270 | + 0·5 | Die ganze Masse ist rosenroth. |
| 5. | 2h | 4h | 1·4284 | + 1·4 | Die Masse ist dunkler geworden. |
| 6. | 2h | 6h | 1·4302 | + 1·8 | Am Boden befindet sich eine Schicht schön rother Mennige. |
| 7. | 2h | 8h | 1·4310 | + 0·8 | Fortschritt. |
| 8. | 3h | 11h | 1·4330 | + 2·0 | „ |
| 9. | 5h | 16h | 1·4340 | + 1 0 | Die Mennige ist schon marktfähig. |
| 10. | 2h | 18h | 1·4350 | + 1·0 | Die Mennige ist lebhafter roth, als vorher. |
| 11. | 3h 40′ | 21h 40′ | 1·4350 | 0 | Die Mennige ist feurig geworden. Die Muffel war während dieser Periode stärker erhitzt, zeigte an einigen Stellen Rothgluth. |
| 12. | 1h 5′ | 22h 45′ | 1·4288 | — 6·11 | Die Muffel wurde allmälig bis zur Hellrothgluth erhitzt; die Mennige wurde dunkelroth, dann hellroth; nach dem Herausziehen der Probe ist der Rand derselben gelb, die Mitte grau, zwischen beiden eine graugelbe Schicht. Die untere Lage der Mennige ist gesintert. |

Aus diesen Daten folgt, dafs die Mennige in Zeit von 18 Stunden verkäuflich war, dafs sie aber, nach Abzug der

Mennige. Zeit der Wägungen, $19^h\ 25'$ brauchte, um das Maximum des Feuers zu erhalten; dabei war anfänglich das Maximum der Temperatur, das die Mennige vertragen kann, nicht angewendet. — Aber nicht allein Sauerstoffaufnahme beim Erhitzen bedingt die Schönheit der Farbe; zwischen den Wägungen 2 bis 3 und 10 bis 11 war keine Gewichtszunahme beobachtet und doch eine Steigerung der Schönheit. Offenbar kommt auch eine bestimmte molekulare Constitution mit in Betracht. Das ergiebt sich auch aus der Erscheinung, dafs die Mennige an Feuer verliert, wenn man sie wiederholt durch ein Sieb treibt; auch bei dieser Behandlung wird die Farbe weniger schön, ohne dafs eine Gewichtsabnahme constatirt werden könnte. — Die Gesammtzunahme des Massicot an Gewicht während der Mennigbildung beträgt etwa 2 Proc. — Je reiner das Massicot angewandt wird, um so schneller ist die Farbenbildung beendet; unreines Massicot verlangt 20, reines Massicot nur 15 bis 18 Stunden, um eine schöne feurige Mennige zu liefern. Verf. construirte einen Muffelofen zum Grofsbetrieb der Mennigfabrikation, bei dem die Temperatur leicht regulirt werden und in dem man in 24 Stunden vier Tonnen Mennige darstellen kann.

Die Fabrikation von *Eisenmennig* (1) führt die Firma Schloer und Leroux zu *Hellziehen* so aus, dafs sie die sehr eisenhaltigen Stufferze der dortigen Gegend in einem Flammofen erhitzt, bis die Erze ein röthlichblaues Ansehen erhalten haben. Sodann werden die Gesteine unter Wasser gepocht und geschlämmt, der Schlamm getrocknet, endlich mehlfein gepulvert. — Oder die Erze werden roh gepulvert, dann in eisernen Cylindern geglüht und schliefslich ganz fein gemahlen.

Schwefelcadmium. E. Schering (2) giebt an, dafs das *Schwefelcadmium*

(1) Dingl. pol. J. **202**, 304; Bull. soc. chim. [2] **16**, 365. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **20**, 553.

viel benutzt wird zum *Färben der Seife.* Man reibt Schwefelcadmium mit Oel sorgfältig an und setzt es dann der Seifenmasse unter fortwährendem Umrühren zu. Es wird zu dem Zwecke ein orangegelbes und ein citronengelbes Cadmiumsulfuret dargestellt.

M. Alsberg (1) spricht über die Darstellung von *Zinnober* nach Martin's Verfahren (Schütteln von Quecksilber, Schwefel und Schwefelkalium). Bei dem Procefs wird zuerst die schwarze amorphe Modification des Schwefelquecksilbers gebildet und diese geht dann in die rothe krystallinische über, indem das Schwefelalkali bei Gegenwart von freiem Aetzkali das schwarze Schwefelquecksilber auflöst und krystallinisch abscheidet. Dieser Procefs wird durch Wärme sehr befördert. Das Gemisch selbst erhitzt sich beim Schütteln beträchtlich, so dafs geschlossene Gefäfse zuweilen heftig explodiren. Nach Messungen von J. P. Cooke besitzen die künstlichen Zinnoberkrystalle die Gestalt von Rhomboëdern mit einem Winkel von 92° 36′. — Die Farbe des Zinnobers ist um so schöner, je gröfser die Krystalle sind. Das Dunkelwerden des Zinnobers ist höchst wahrscheinlich die Folge von der Bildung eines Quecksilbersulfürs; es tritt am leichtesten ein bei Gegenwart von Spuren von freiem Quecksilber, kann aber auch beobachtet werden, wenn Wasser von der Oberfläche des Zinnobers verflüchtigt wird. — Sehr störend ist es, wenn das Quecksilber, in Tröpfchen vertheilt, sich mit einer dünnen Schicht von Schwefelquecksilber überzieht. Dann hört bald die weitere Bildung von Sulfuret auf. Solche Quecksilberkügelchen lösen sich auch nicht in verdünnter Salpetersäure. Concentrirte heifse Salzsäure zerstört das Schwefelquecksilber leicht. — Erst seit wenigen Jahren wird in Amerika Zinnober fabricirt, schon jetzt aber erreicht die jährliche Production einen Werth von 500000 D. Zinnober.

(1) Aus Am. Chemist in Chem. News **22**, 73.

Explosive Körper, Zündwaaren.

F. A. Abel (1) gab in einer Reihe von Vorträgen vor der englischen Gesellschaft in Edinburg eine sehr interessante Zusammenstellung über die *neuesten Untersuchungen und Verwendungen explodirender Substanzen.*

Berthelot veröffentlichte Seine schon früher (2) erwähnten Untersuchungen über die Kraft explodirender Substanzen in einer Brochüre unter dem Titel „sur la force de la poudre et des matières explosives". Eine Zusammenstellung der Hauptresultate giebt Er in einer Abhandlung (3), in welcher Er die Kraft der explodirenden festen und flüssigen Substanzen mit der von explodirenden Gasgemischen vergleicht. Die Anzahl der Calorien, welche die explodirenden Gase im Moment ihrer Verbrennung entwickeln, ist bedeutend gröfser als die von Pulver, Nitroglycerin u. s. w., aber der Druck, den die Gase dabei auf die Wände des Gefäfses ausüben, ist viel kleiner als bei festen und flüssigen Körpern.

Salpeter und Natriumacetat.

H. Violette (4) hat beobachtet, dafs ein geschmolzenes Gemisch von *Salpeter* und *Natriumacetat* bei 350° heftig explodirt und dafs diese Erscheinung schon bei niederer Temperatur eintritt, wenn man irgend welche brennbare Substanz, wie Holz, Baumwolle u. s. w. in das geschmolzene Salzgemisch einträgt. Gleiche Theile von vorher geschmolzenem Salpeter und durch Schmelzen entwässertem Natriumacetat explodiren am heftigsten. Das Gemisch von Kalisalpeter mit Natriumacetat ist weniger hygroskopisch als wenn man Natronsalpeter anwendet. Eine Patrone, die mit dem Gemisch gefüllt war, konnte durch eine Zündpille zur Explosion gebracht werden, durch glühendes Eisen wird die Entzündung nicht herbeigeführt.

(1) Chem. News **24**, 93, 101, 126, 136, 150; Am. Chemist [2] **2**, 182; Monit. scientif. [3] **1**, 662 u. 725. — (2) Jahresber. f. 1870, 1126. — (3) Ann. chim. phys. [4] **23**, 130; Compt. rend. **73**, 165; Chem. News **23**, 181; Monit. scientif. [3] **1**, 90. — (4) Ann. chim. phys. [4] **23**, 306.

Eine Mischung von 75 Th. Salpeter, 12·50 Th. Schwefel und 25 Th. Natriumacetat zeigte sich in seinen Wirkungen vorzüglicher, als das gewöhnliche Schiefspulver. Die Mischung liefs sich körnen, wie das gewöhnliche Pulver. Namentlich mit Schiefspulver gemischt hat die neue Explosivmasse vielleicht eine Bedeutung.

P. Guyot(1) beobachtete, dafs die Verbindung, welche man durch Einwirkung von Brom auf Schwefelblumen erhält ($SBr_2$), durch wässeriges Ammoniak zersetzt wird unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Löst man den Bromschwefel in Schwefelkohlenstoff oder Petroleum, so wird bei der Zersetzung durch Ammoniak die Temperatur so hoch, dafs das Lösungsmittel zum Sieden kommt. Fügt man vor dem Zusatz von Ammoniak ein Stückchen Phosphor zu dem Gemisch, so findet bei der Zersetzung Entzündung statt; dieses Gemisch bezeichnet Guyot als *flüssiges Feuer*. Flüssiges Feuer.

G. Wharton Simpson (2) erwähnt, dafs in ähnlicher Weise, wie Vogel ein reines Pyroxylin darstellt, indem Er dasselbe durch Wasser aus seinen Lösungen fällt, de la Haye schon längst reines Collodium sich erzeugte, indem Er dasselbe mit Wasser schüttelte und so die in Wasser löslichen Bestandtheile der Schiefsbaumwolle entfernte. — Simpson giebt noch an, dafs in neuerer Zeit in Amerika Gegenstände aus einem Stoffe fabricirt würden, den man *Xylonit* nenne. Derselbe bestehe aus einer Lösung von Pyroxylin in einem Gemisch von auf 300° F. erhitzten trocknenden vegetabilischen Oels mit der Hälfte seines Gewichts Campher. Dieses Gemisch löst in heifsem Zustande Pyroxylin leicht auf, es entsteht eine plastische Masse, die sich leicht formen läfst und die nach dem Trocknen gelblich gefärbt und halb durchsichtig ist. Pyroxylin, Xylonit.

(1) Compt. rend. 72, 685; Zeitschr. Chem. 1871, 351. — (2) Am. Chemist [2] 1, 332.

Schiefsbaumwolle.

L. Bleekrode (1) machte die Beobachtung, dafs beim Entzünden von *Schiefsbaumwolle*, die mit Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol u. s. w. getränkt ist, nur diese Flüssigkeiten abbrennen und die Schiefsbaumwolle mitten in der Flamme den Anblick einer schmelzenden Schneemasse darbietet, ohne zu explodiren. Abel erklärt diese Erscheinung in folgender Weise : Wenn die bei der Einwirkung der Hitze auf Schiefsbaumwolle entwickelten Gase verhindert werden, den brennenden Theil der Wolle zu umgeben, so wird dadurch ihre Entzündung gehindert; die Wolle verbrennt bei der hohen Temperatur der Flamme vollständig, aber ohne dafs die Zersetzungsproducte sich entzünden, die Schiefsbaumwolle erleidet in der Flamme gleichsam eine trockene Destillation. Durch die fortwährende rasche Fortführung der Zersetzungsproducte der Wolle, durch die dadurch bewirkte Abkühlung wird natürlich die Verbrennung der Wolle wesentlich verlangsamt. Verbrennt man die wie oben geschildert angefeuchtete Baumwolle in einem auf beiden Seiten offenen Glasrohr, so können einige von den Destillationsproducten, namentlich salpetrige Säure, aufgefangen und erkannt werden. Ein Stück Phosphor schmilzt und siedet in der brennenden angefeuchteten Schiefsbaumwolle, ohne selbst zu verbrennen. Diese Erscheinungen sind wichtig für die Lagerung der Schiefsbaumwolle.

Abel (2) hat Sein Verfahren zur Herstellung von *comprimirter Schiefsbaumwolle* in folgender Weise beschrieben. Jede Art von Baumwollenabfall, wenn er nur rein und trocken ist, kann benutzt werden. Die sorgfältig getrocknete Baumwolle wird in ein Gemisch von 1 Th. Salpetersäure (1·5 spec. Gew.) und 3 Th. Schwefelsäure (1·85 spec. Gew.), welches vollständig erkaltet ist, ein-

(1) Phil. Mag. [4] **41**, 39; N. Arch. ph. nat. **40**, 277; Chem. Centr. 1871, 225. — (2) Chem. News **24**, 141; Chem. Centr. 1871, 764; Dingl. pol. J. **202**, 374.

getaucht und 24 Stunden mit der ungefähr 10-fachen Menge ihres Gewichts von diesem Gemische in Berührung gelassen. Dann wird in einem Centrifugalapparat die Säure abgeschleudert und darauf mit Wasser in der Weise gewaschen, dafs kleine Mengen der Schiefsbaumwolle in grofse Mengen Wasser gebracht werden; unter diesen Verhältnissen findet keine Erwärmung statt und übt die Salpetersäure keine schädliche Wirkung aus. Dieses Waschen wird noch zwei Mal wiederholt, zwischendurch immer das Wasser im Centrifugalapparat entfernt. Sodann kommt die Schiefsbaumwolle in einen Holländer, in dem sie wie die Papiermasse zerkleinert wird. Von hier kommt der Brei in eine „poaching"-Maschine, in der die Schiefsbaumwolle in heifsem Wasser umhergeschlagen wird, bis sie absolut rein ist. Durch hydraulische Pressen werden dann aus dem Brei cylindrische oder andere Stücke geformt von dem spec. Gewicht des Wassers. Auf heifsen Platten werden diese Stücke schliefslich getrocknet. So bereitete Schiefsbaumwolle zeichnet sich vor allen anderen aus durch Dichtigkeit, Gleichmäfsigkeit, Haltbarkeit und Sicherheit. Sie brennt mit Explosion nur durch die Wirkung einer Detonation, z. B. durch Knallquecksilber; durch directes Erhitzen explodirt sie nur, wenn sie dicht eingeschlossen ist. In der „Patent-Safety-Gun-Cotton-Factory" in Stowmarket (Suffolk) werden wöchentlich 8 bis 10 Tonnen solcher Schiefsbaumwolle dargestellt. Die englische Regierung richtet auch Fabriken für militärische Zwecke ein. Schiefsbaumwolle.

P. Champion (1) macht Mittheilungen über die *Darstellung des Nitroglycerins im Grofsen und seine Eigenschaften.* 380 g Glycerin (31° B.), 1000 g rauchende Salpetersäure (50° B.) und 2000 g Schwefelsäure werden so gemischt, dafs auf je 100 g des Säuregemisches die ent- Nitroglycerin, Dynamit.

(1) Compt. rend. **72**, 42; Zeitschr. Chem. 1871, 350; Bull. soc. chim. [2] **16**, 369; Dingl. pol. J. **202**, 369.

Nitroglycerin, Dynamit. sprechende Menge Glycerin langsam eingegossen wurde. Darauf rührt man das Ganze mit einem Glasstabe etwa 10 Secunden lang um und giefst dann das Gemisch in viel Wasser. Das abgelagerte Nitroglycerin wird mit kaltem Wasser, nachher mit saurem Natriumcarbonat oder Calciumcarbonat von überschüssiger Säure befreit, endlich über Chlorcalcium (krystallisirtes) oder Schwefelsäure oder Erwärmen auf 30 bis 40° getrocknet. Das so erhaltene Nitroglycerin ist eine ölige, farblose, geruchlose Flüssigkeit von 1·60 spec. Gew. Der Anfangs süfsliche Geschmack wird später brennend. Das Arbeiten mit Nitroglycerin erzeugt Kopfschmerz und Uebelkeit, eine Wirkung, gegen die der Organismus nach einigen Tagen unempfindlich ist. In Wasser unlöslich, löst sich Nitroglycerin sehr leicht in Aether, in Alkohol reichlich erst bei 50° C. Schon unter 100° verflüchtigt es sich etwas. Nach Lorm besitzt der Dampf bei 15° eine Tension von 15 mm, bei 87° von 27 mm, bei 100° von 30 mm Quecksilberdruck. In reinem Zustande zersetzt es sich nicht freiwillig. Eine Kälte von — 15° reicht nicht aus, um das Nitroglycerin zum Krystallisiren zu bringen, anhaltende Wirkung einer Kälte von — 20° bewirkt aber Festwerden. Concentrirte Säuren, namentlich Königswasser, zersetzen das Nitroglycerin leicht. Bei 185° verflüchtigt sich die Substanz unter Aufkochen und Verbreitung rother Dämpfe, selbst bei 241° findet die Detonation nur selten statt, erst bei 257° wird sie heftig. Bei Dunkelrothgluth nimmt die Flüssigkeit den sphäroidalen Zustand an und verflüchtigt sich ohne Detonation. Elektricität ist ohne Wirkung.

Derselbe (1) bespricht die Anwendbarkeit von *Dynamit-Patronen* zum Zerkleinern von grofsen Eisenmassen.

(1) Compt. rend. **72**, 770; Dingl. pol. J. **202**, 471; Monit. scientif. [3] **1**, 91.

Barbe (1) berichtet über die Verwendung des *Dynamits* während der Belagerung von Paris. Die damals in *Paulille* bei *Pont-Vendres* im Departement der Ost-Pyrenäen errichtete Dynamitfabrik ist jetzt ein rein technisches Etablissement geworden, welches monatlich 15000 kg des Sprengmittels liefert. Namentlich in wasserführenden Gesteinen wird Dynamit dem gewöhnlichen Sprengpulver vorgezogen. Nitroglycerin Dynamit.

P. Guyot (2) macht auf die Gefahr aufmerksam, die die Verwendung von durchlässigem Papier zum Einhüllen von *Dynamitpatronen* mit sich bringe. Es sind Ihm Patronen vorgekommen, deren Hülle vom Nitroglycerin so durchtränkt war, dafs auch die Kiste, in der die Patronen verpackt waren, von Nitroglycerin benäfst erschien. Sein Vorschlag, eine gegen Nitroglycerin dichte Hülle der Dynamitpatronen zu verwenden, findet jetzt nach einer Mittheilung des Directors der Dynamitfabrik in *Paulille*, A. Hoffer (3), in Frankreich Anwendung, wo man zuerst schlechtes Papier, jetzt ein gutes Pergament zu dem angegebenen Zwecke verwendet.

L. L'Hote (4) bringt explodirende Substanzen, zum Zweck der Analyse der Zersetzungsgase, mit Knallgas in das Mitscherlich'sche Eudiometer und entzündet dann durch einen elektrischen Funken. In dieser Weise fand Er, dafs 1 g *Nitroglycerin* bei 0° und 760 mm Luftdruck 284 cbcm Gas liefert, welches besteht aus : 45·72 Proc. Kohlensäure, 20·36 Proc. Stickoxyd und 33·92 Proc. Stickstoff. — Aehnlich untersuchte Er die Zersetzungsproducte vom pikrinsauren Kalium. Er konnte 20 bis 25 mg dieses Salzes in der angedeuteten Weise verpuffen. Das dabei Untersuchung explosiver Körper.

(1) Compt. rend. **73**, 1045; Ann. chim. phys. [4] **23**, 300; Dingl. pol. J. **202**, 542. — (2) Compt. rend. **73**, 688; Dingl. pol. J. **202**, 468. — (3) Compt. rend. **73**, 206; Dingl. pol. J. **202**, 469. — (4) Compt. rend. **73**, 1013; Zeitschr. Chem. 1871, 477; Dingl. pol. J. **202**, 540.

erhaltene Gas ist entzündlich und enthält nachweisbare Mengen von Cyan.

Aufbewahrung von explosiven Körpern.

Ph. Neumann (1) macht den Vorschlag, die bekannte Thatsache, dafs Schiefspulver, Knallsilber und andere explodirende Substanzen im luftleeren Raume verbrennen ohne Explosion, technisch so zu verwerthen, dafs man die gefährlichen Operationen des Körnens und Mischens von Knallquecksilber im luftverdünnten Raume vornimmt. — Neumann fand auch, dafs ein Gemisch von Kupfercyanür und Kaliumchlorat sich beliebig lange ohne Zersetzung aufbewahren läfst und dafs dieses Gemisch als Füllung von Zündhütchen gute Wirkung äufsert.

Schwedische Zündhölzer.

A. Kriwanek (2) untersuchte die *schwedischen Sicherheits-Zündhölzchen.* Die aus Linden- oder Pappelholz geschnittenen Holzstäbe sind mit einem Gemisch von Paraffin und Talg getränkt und dann mit einer Zündmasse versehen, welche sich am leichtesten (wenn auch nicht allein) auf der beigegebenen Reibfläche entzündet. Die Zusammensetzung dieser beiden Zündmassen fand der Verf. folgendermafsen:

| | Masse an den Hölzchen | Masse an der Reibfläche |
|---|---|---|
| Glaspulver | 8·77 | — |
| Leim | 7·12 | 8·65 |
| Neutr. Kaliumchromat | 7·86 | — |
| Kaliumchlorat | 46·76 | — |
| Eisenoxydhydrat | 5·89 | 8·19 |
| Manganperoxyd | 18·07 | 18·06 |
| Schwefel | 7·41 | — |
| Wasser | 4·22 | — |
| Schwefelantimon | — | 50·34 |
| Amorpher Phosphor | — | 29·91 |
| | 100·00 | 100·15. |

(1) Dingl. pol. J. 202, 272. — (2) Aus Deutsche Industriezeitung 1871, Nr. 34; Dingl. pol. J. 202, 391; Bull. soc. chim. [2] 16, 370.

Natriumzünder.

Ferd. Springmühl (1) bespricht die Verwendung des metallischen Natriums, namentlich als Sprengmittel. Er schlägt zum Sprengen Patronen vor, welche aus zwei durch ein engeres Rohr verbundenen Glaskugeln bestehen. Die beiden Kugeln sind von einander getrennt durch eine Schichte geschmolzenen und erkalteten Salzes, die sich in dem engen Rohre befindet. Die eine Kugel wird mit Wasser, die andere, nachdem die Luft in ihr verdünnt ist, mit fein zertheiltem Natrium gefüllt, beide Kugeln dann zugeschmolzen. Beim Gebrauch wird die Wasserkugel so gestellt, dafs das Wasser das Salz allmälig löst und zu dem Natrium kommt. Unter Wasser kann man sprengen mit Patronen, die nur aus einer Kugel bestehen, in der das Natrium eingeschlossen ist durch eine Salzschichte im Halse der Kugel. — Die Glaskugeln kann man widerstandsfähiger machen durch Ueberziehen mit einem galvanischen Kupferniederschlag. — Zum Zünden von anderen Sprengmitteln und als Ersatz des Phosphors in Zündhölzern empfiehlt Springmühl das Natrium nicht, weil seine explosive Wirkung zu heftig ist und weil es durch Kautschuk und ähnliche Substanzen nie so vor der Luft geschützt werden kann, als Phosphor.

Ad. Reiche (2) bestätigt die Angaben von Springmühl, schlägt aber vor, die Glaspatronen mit Eisenhüllen zu umgeben oder direct eiserne Patronen zu benutzen, weil das Glas niemals das Maximum der Wirkung erreichen lasse; es werde zertrümmert, ehe das Natrium vollständig zur Zersetzung von Wasser benutzt wäre. — Andere Sprengmittel kann man nach Reiche sehr gut mit Natrium entzünden, wenn man nur genügend kleine Mengen des Metalles anwendet.

(1) Dingl. pol. J. **201**, 54. — (2) Dingl. pol. J. **202**, 538.

Buntfeuer.

J. N. Braunschweiger (1) giebt folgende Vorschriften für *Buntfeuer* :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Rothfeuer* : | 9 Th. | Strontiumnitrat. | *Grünfeuer* : | 9 Th. | Barynmnitrat. |
| | 3 „ | Schellack. | | 3 „ | Schellack. |
| | $1^1/_2$ „ | Kaliumchlorat. | | $1^1/_2$ „ | Kaliumchlorat. |

| | | |
|---|---|---|
| *Blaufeuer* : | 8 Th. | Kupfer-Ammoniumsulfat. |
| | 6 „ | Kaliumchlorat. |
| | 1 „ | Schellack. |

Der Schellack braucht nur gröblich gepulvert zu sein. Die Dämpfe dieser Buntfeuer sind ganz unschädlich, so dafs man sie im Zimmer abbrennen kann.

---

Mörtel, Thonwaaren, Glas. Werthbestimmung feuerfester Thone.

C. Bischof (2) veröffentlichte eine längere Abhandlung über *theoretische Werthbestimmung der feuerfesten Thone*. Bei der Beurtheilung des pyrometrischen Werthes eines feuerfesten Thones aus der Analyse kommt es vorzüglich auf zwei Verhältnisse an, auf die Bestimmung der Menge Thonerde, die auf 1 Gewichtstheil Flufsmittel kommt, und auf die Ermittelung der Menge Kieselsäure, die auf 1 Gewichtsthei Thonerde im Thon enthalten ist. Der Thon ist um so schwerer schmelzbar, je mehr Thonerde er auf 1 Gewichtstheil Flufsmittel enthält und je geringer die Menge Kieselsäure ist, die auf 1 Gewichtstheil Thonerde kommt. In den Formeln, welche Bischof früher (3) für die Normalthone aufstellte, sind diese Zahlen enthalten. Man kann aus denselben einen sehr einfachen Ausdruck für den pyrometrischen Werth berechnen, wenn man mit der Zahl, welche angiebt, wie viel Kieselsäure auf 1 Gewichtstheil Thonerde vorhanden ist, dividirt in die Zahl,

(1) Dingl. pol. J. **201**, 178. — (2) Dingl. pol. J. **200**, 110 u. 289; Chem. Centr. 1871, 409 u. 427. — (3) Jahresber. f. 1870, 1141.

welche andeutet, wie viele Gewichtstheile von dem Gemisch aus Thonerde und Kieselsäure auf 1 Gewichtstheil Flufsmittel in dem Thone enthalten ist. Die Normalthone ergeben so folgende Quotienten : Werthbestimmung feuerfester Thone.

| I. Klasse : | Formel | Feuerfestigkeit | Quotient |
|---|---|---|---|
| Thon von *Saarau*, ausgesuchte Varietät . | $19{\cdot}25\,(Al_2O_3,\ 1{\cdot}38\,SiO_2) + RO$ | 100 | 18·95 |
| Durchschnittsprobe von *Saarau* . . . . | $16{\cdot}39\,(Al_2O_3,\ 1{\cdot}69\,SiO_2) + RO$ | 100 | 9·70 |
| II. Klasse : | | | |
| Kaolin von *Zettlitz* . | $12{\cdot}82\,(Al_2O_3,\ 1{\cdot}35\,SiO_2) + RO$ | 70-60 | 9·49 |
| III. Klasse : | | | |
| Rohkaolin von *Saarau* | $14{\cdot}15\,(Al_2O_3,\ 5{\cdot}01\,SiO_2) + RO$ | 50 | 2·82 |
| Belgischer Thon von *Andennes* . . . . | $6{\cdot}86\,(Al_2O_3,\ 1{\cdot}63\,SiO_2) + RO$ | 50 | 4·21 |
| IV. Klasse : | | | |
| Thon von *Mühlheim* . | $5{\cdot}96\,(Al_2O_3,\ 1{\cdot}51\,SiO_2) + RO$ | 45 | 3·95 |
| V. Klasse : | | | |
| *Grünstädter* Hafenerde | $3{\cdot}65\,(Al_2O_3,\ 1{\cdot}54\,SiO_2) + RO$ | 30 | 2·37 |
| VI. Klasse : | | | |
| Thon vom *Mönchsberg* bei Cassel . . . . | $4{\cdot}41\,(Al_2O_3,\ 2{\cdot}37\,SiO_2) + RO$ | 20 | 1·86 |
| VII. Klasse : | | | |
| Thon von *Niederpleis* an der Sieg . . . | $3{\cdot}89\,(Al_2O_3,\ 2{\cdot}87\,SiO_2) + RO$ | 10 | 1·06. |

Aus dieser Zusammenstellung ergeben sich folgende Resultate : 1) Die Quotienten werden mit abnehmender Feuerfestigkeit der Thone kleiner und zwar sind die Differenzen im Quotienten grofs bei geringen Schwankungen in grofser Schwerschmelzbarkeit. 2) Der Rohkaolin von *Saarau* in der III. Klasse macht eine auffallende Ausnahme. Directe Versuche zeigten indefs dem Verfasser, dafs der *Saarauer* Thon, wenn er zu einem unfühlbaren Pulver verrieben war, leichter schmelzbar ist, als der in der IV. Klasse aufgeführte Thon von *Mühlheim*, dafs er also nur durch seinen Gehalt an groben Quarzkörnern schwerer

Werthbestimmung feuerfester Thone.

schmelzbar erschien. 3) Auffallend ist noch die Erscheinung, dafs die Durchschnittsprobe des *Saarauer* Thones (Klasse I) und der Thon von *Zettlitz* (Klasse II) in ihrem Quotienten einander so nahe stehen, obgleich sie in ihrer Feuerfestigkeit wesentlich von einander abweichen. Aber auch hier ist der Aggregatzustand der Grund der Erscheinung; der Kaolin von Zettlitz stellt ein ungemein zartes Pulver dar, welches den erweichenden Einflüssen einer hohen Temperatur leichter folgt, als der feste steinartige Thon von Saarau. — Die früher von Richters angegebene Zusammensetzung von Normalthonen, deren Schmelzbarkeit Er durch Titration mit Thonerde bestimmte (1), benutzte Bischof auch zur Bestätigung Seiner Angabe, dafs der oben erwähnte Quotient der kürzeste und zweckmäfsigste Ausdruck für den pyrometrischen Werth eines Thones sei.

Bei den obigen Betrachtungen ist das Verhältnifs zwischen Kieselsäure und Flufsmittel unbeachtet gelassen. Bischof zeigt, dafs dieses Verhältnifs keine sicheren Anhaltspunkte für die Beurtheilung des pyrometrischen Werthes eines Thones gebe. In demselben Kohlenflötze bei Saarbrücken kommen in den Gruben von *Wellesweiler* (a) und von *Duttweiler* (b) zwei Thonsorten vor, die beide unverkennbar von derselben Art sind, beide den Habitus der Schieferthone besitzen, von denen aber die erste reiner ist als die zweite. Die Thonsorte a ist wesentlich schwerer schmelzbar, als b. Die Analysen führten zu den Formeln für a : 10·78 ($Al_2O_3$, 1·61 $SiO_3$) + RO, für b : 2·67 ($Al_2O_3$, 2·67 $SiO_3$) + RO. Daraus berechnet sich für a der Quotient 6·70, für b der Quotient 1. Die gröfsere Schmelzbarkeit ist also für den Thon b leicht verständlich. Zugleich ist das Verhältnifs von Kieselsäure zu Flufsmittel bei a 17·36 : 1 und bei b 7·13 : 1. Bei den zwei Thonen von Saarau, die oben als in die I. Klasse gehörig auf-

(1) Jahresber. f. 1869, 1074.

geführt sind, ist das Verhältnifs von Flufsmittel zu Kieselsäure bei dem leichter schmelzbaren wie 1 : 27·70, bei dem mehr feuerfesten wie 1 : 26·57. Endlich zwei Thone, welche der Verf. früher analysirte und welche aus der Gegend von *Namur* stammen, besitzen die Formeln 12·28 ($Al_2O_3$, 2·25 $SiO_3$) + RO und 7·18 ($Al_2O_3$, 2·51 $SiO_3$) + RO. Für ersteren berechnet sich der Quotient 5·46, für letzteren 2·86. Das Verhältnifs von Flufsmittel zu Kieselsäure ist bei dem besseren Thon 1 : 27·63, bei dem leichter flüssigen 1 : 18·02. Während somit bei dem Thon von *Saarbrücken* mit der Schwerschmelzbarkeit das Verhältnifs von Flufsmittel zu Kieselsäure wuchs, während Aehnliches bei dem Thon von *Namur* beobachtet wurde, findet das Entgegengesetzte bei dem Thone von Saarau statt; trotz der gröfseren Schwerschmelzbarkeit enthält der beste Thon auf dieselbe Menge Flufsmittel weniger Kieselsäure als der leichter schmelzbare. Aus diesen Betrachtungen folgt, dafs die Bestimmung der Mengen, welche ein Thon von Kieselsäure und Flufsmitteln enthält, von grofser Wichtigkeit für die pyrometrische Werthbestimmung eines Thones ist, dafs aber das Verhältnifs von Kieselsäure zu Flufsmittel keine sicheren Anhaltspunkte bei der Beurtheilung der Feuerfestigkeit des Thones giebt. Man darf nie vergessen, dafs man es bei den feuerfesten Thonen mit Doppelverbindungen zu thun hat, deren Beurtheilung durch einseitige Berücksichtigung des Verhältnisses von Kieselsäure zu Flufsmittel ohne Rücksichtnahme auf die Thonerde nie richtig sein kann. Evident beweist der Verf. das durch einige Versuche über Schmelzbarkeit von Gemischen von 100 Th. Kieselsäure mit 1, 2 und 4 Th. Thonerde und von 100 Th. Kieselsäure mit 1, 2 und 4 Th. Magnesia. Von diesen Gemischen ist das mit 4 Thonerde auf 100 Kieselsäure am leichtesten schmelzbar; so grofsen Mengen von Kieselsäure gegenüber ist Thonerde ein besseres Flufsmittel, als die Magnesia. Abgesehen von der Unsicherheit in der Beurtheilung der Feuerfestigkeit eines Thones, wenn

Werthbestimmung feuerfester Thone.

Werthbestimmung feuerfester Thone.

man nur auf das Verhältniſs von Kieselsäure zu Fluſsmittel Rücksicht nehmen wollte, ist die Beachtung dieses Verhältnisses ganz überflüssig; das Verhältnis von Thonerde zu Kieselsäure und von Thonerde zu Fluſsmittel reicht vollständig aus, um ein sicheres Urtheil über den pyrometrischen Werth eines Thones zu ermöglichen. — Natürlich setzen aber diese Betrachtungen voraus, daſs bei den Analysen mit aller nur erreichbaren Genauigkeit verfahren wird.

C. Bischof (1) untersuchte den bei *Strehlen* in Schlesien gefundenen *Kaolin* auf seinen pyrometrischen Werth. Der Kaolin wurde analysirt, nachdem er aufs Sorgfältigste von fremden Beimengungen durch Schlämmen befreit war. Nach der Analyse gehört der untersuchte Kaolin zu den auf primärer Lagerstätte gefundenen. In pyrometrischer Beziehung verhält sich der Kaolin von *Strehlen* aber abweichend von den ähnlich zusammengesetzten feuerfesten Thonen; es wird die leichtere Schmelzbarkeit hervorgebracht durch Beimengungen von Glimmer, die durch Schlämmen, namentlich im Groſsen, nicht ganz zu beseitigen sind.

Chinesischer Porcellanthon.

F. v. Richthofen (2) publicirt Mittheilungen über das Material, welches die Chinesen bei ihrer Porcellanmanufactur in King-te-tschin verwenden. Hiernach sind es Zwischenlager eines Thonschiefers, die, ursprünglich grünlich, Jade-ähnlich und von Feldspathhärte, gemahlen und gesiebt eine weiſse Erde darstellen, welche in Backsteinform in den Handel kommt. Man unterscheidet zwei äuſserlich sehr ähnliche Sorten: „Kao-ling" (hoher Bergrücken, nach einer früheren jetzt nicht mehr ergiebigen Localität) als die bessere und „Pe-tun-tse" (weiſser Thon) als zweite Qualität.

(1) Dingl. pol. J. **199**, 307. — (2) Sill. Am. J. [3] **1**, 179; Petermann's geograph. Mitth. 1871, 276.

Verbesserung von Thon.

C. Bischof (1) spricht über die *Verbesserung der Thone für Glashäfen.* Die für die neueren Gasschmelzöfen nöthigen sehr feuerfesten Thone lassen sich aus dem gewöhnlichen Material gewinnen, wenn man durch sorgfältige Aufbereitung des Thones den plastischen Theil der Hafenmasse verbessert, oder wenn man in der Auswahl der Chamotte vorsichtiger ist. In letzter Beziehung weist Verf. darauf hin, dafs sehr stark gebrannte Chamotte der weniger stark erhitzten vorzuziehen sei. Je stärker die Chamotte gebrannt ist, um so mehr plastischen Thon kann man derselben zusetzen. Man kann das Gemenge aber auch dadurch leicht bearbeitbar machen, dafs man die Chamotte feinkörnig anwendet, sowohl den Sand, als das mehlfeine Pulver derselben innig mit dem Thone mischt. Immer ist es rathsam, durch rationelle Versuche die Verwendbarkeit eines solchen Gemisches für den bestimmten Zweck zu controliren.

A. Hirschberg (2) empfiehlt zur *Unschädlichmachung von Kalk im Thon* die Behandlung von kalkhaltigem Thon mit Borax. Während Steine, die aus kalkhaltigem Thone ohne Zusatz von Borax hergestellt wurden, an der Luft durch Anziehung des Wassers durch den Kalk zerfielen, widerstanden Steine, die aus demselben Thone hergestellt waren, aber unter Benutzung einer Boraxlösung zum Anfeuchten des Thones bei dem Formen, dem Einflusse der Witterung vortrefflich.

Kalk für hydraulischen Mörtel.

V. Wartha (3) macht darauf aufmerksam, dafs man als Zusatz zu hydraulischem Cement nur Kalk anwenden darf, der beim Löschen rasch einen fetten Brei bildet. Er mischte Roman-Cement mit kieselsäurereichem Kalk und fand, dafs das Gemisch nach dem Anmachen mit Wasser und Abbinden anfing zu treiben und rissig wurde, während

(1) Dingl. pol. J. **200**, 393. — (2) Arch. Pharm. [2] **146**, 196; Chem. Centr. 1871, 512. — (3) Dingl. pol. J. **202**, 527.

derselbe Roman-Cement mit reinem Kalk und Wasser angemacht unter allerdings sehr starker Erwärmung rasch abband und dann ohne Risse zu bekommen erhärtete. Der Grund liegt offenbar darin, daſs der Kieselsäure enthaltende Kalk sich mit Wasser so langsam löscht, daſs er erst nach dem Abbinden des Cementes mit Wasser sich verbindet und dann das Gefüge der erhärtenden Masse lockert.

Scott's Cement.

Fr. Schott (1) suchte durch experimentelle Untersuchung die Bildung des 1854 von H. Y. D. Scott erfundenen Cementes und die Bedingungen für seine hydraulischen Eigenschaften aufzuklären. Der Scott'sche *Cement* wird gewonnen, indem auf der durchbrochenen Sohle eines Ofens Aetzkalk zum Glühen gebracht wird, während unterhalb dieser Sohle bei möglichst geschlossenen Zügen Schwefel brennt, dessen Verbrennungsproducte also durch den glühenden Kalk ziehen müssen. Schott stellte sich zuerst ein ähnliches Product her, indem Er gebrannten Marmor in einem böhmischen Rohr zu Rothgluth erhitzte und dann über die Kalkschichte einen Luftstrom sog, während in dem offenen Ende des Rohres Stückchen von Schwefel verbrannt wurden. Das so gewonnene Product besaſs allerdings die Eigenschaften des Scott'schen Cementes, enthielt aber freien, durch Schwefelkohlenstoff ausziehbaren Schwefel. Bei Wiederholung des Versuches in der Weise, daſs die Dämpfe des verbrennenden Schwefels durch eine Asbestschichte zu dem Kalk strömen muſsten, wurde freilich jener Fehler umgangen, aber das erhaltene Product war zu ungleichmäſsig, es zeigte der dem Schwefel näher gelegene Theil des Kalkes viel gröſsere Hydraulicität als der am anderen Ende der Röhre. Es zeigte sich, daſs die Bildung des Scott'schen Cementes eine vollständige Sättigung des Kalks mit den Verbrennungs-

(1) Dingl. pol. J. **202**, 52; Bull. soc. chim. [2] **16**, 360.

producten des Schwefels voraussetze. Schott wandte dazu reine schweflige Säure an. In einem böhmischen Rohr war der Kalk bis gerade zum beginnenden Glühen erhitzt. Sobald der Strom von schwefliger Säure den Kalk traf, erglühte der letztere stark, eine Feuererscheinung durchzog die Röhre. Während dieses Processes fand eine vollständige Absorption des Gases statt. Der Kalk zeigte, nachdem er im Strom von schwefliger Säure erkaltet war, seine weiſse Farbe unverändert, aber er war hart geworden, löschte sich mit Wasser nicht, erhärtete aber unter Wasser. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure und Verdünnen mit Wasser erhielt man eine klare Lösung, eben so durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium, wobei Ammoniak und Schwefelammonium entwich. In verdünnter Salzsäure löste sich die Masse unter Abscheidung von Schwefel. — Glühender Kalk ist im Stande schweflige Säure zu absorbiren, ein permanentes Gas wird bei der Reaction nicht gebildet. Kalk verhält sich also gegen trockene schweflige Säure wie gegen das trockene Kohlensäureanhydrid. — Die chemischen Analysen von Producten der Einwirkung der schwefligen Säure auf glühenden Kalk bei verschiedenen Temperaturen ergaben, daſs dieselben Gemische seien von Kalk, Kalksulfat, Kalksulfit und Schwefelcalcium, und zwar enthielten die Massen 24·69 bis 30·65 Proc. Schwefelsäure, 66·32 bis 53·70 Proc. Kalk, 2·41 bis 2·09 Proc. Kalksulfit und 6·58 bis 13·56 Proc. Einfach-Schwefelcalcium. Es fragte sich, ob diese in ihrer Zusammensetzung schwankenden Gemische nicht einfache Zersetzungsproducte vom schwefligsauren Kalk seien, verschieden je nach der Zersetzungstemperatur. Die für die Zersetzung des schwefligsauren Kalks beim Glühen allgemein angenommene Gleichung: $4 CaO \cdot SO_2 = 3 CaO \cdot SO_3 + CaS$ wurde dabei nicht überall bestätigt gefunden. Als schwefligsaurer Kalk, durch Sättigung von kohlensaurem Kalk durch schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser dargestellt, geglüht wurde, zeigte die Masse bei verschiedenen Tem- Scott's Cement.

Scott's Cement. peraturen sehr verschiedene Zusammensetzung und Eigenschaften. Bei möglichst hoher Temperatur (Hellrothgluth) geglüht sinterte das Kalksulfit zusammen und gab eine mit Wasser erhärtende Masse von der Zusammensetzung: Schwefelsäure 26·40 Proc., Kalk 69·45 Proc., schwefligs. Kalk 1·67 Proc. und Schwefelcalcium 2·48 Proc. War aber die Temperatur nicht so hoch getrieben, so hinterblieb eine locker zusammengebackene Masse, die sich gegen Wasser wie todtgebrannter Gyps verhielt und 49·78 Proc. Schwefelsäure, 34,58 Proc. Kalk, 1·08 Proc. schwefligs. Kalk und 14·56 Proc. Schwefelcalcium enthielt. Nur die Zusammensetzung dieser letzten Masse entspricht der obigen Reactionsgleichung. Der Scott'sche Cement verhält sich somit genau wie die durch heftiges Glühen von schwefligsaurem Kalk erhaltene Masse. Directe Versuche zeigten, daſs in der That bei der Bildung des Cements die Entstehung und Zersetzung des schwefligsauren Kalks zu verfolgen ist. Als flüchtige Körper giebt der schwefligsaure Kalk beim Glühen schweflige Säure und Schwefelsäure ab. Die Erscheinung, daſs der Gehalt an Schwefelcalcium von mehr als 14 Proc. auf beinahe 2 Proc. fallen konnte, ohne daſs der Cement seine hydraulischen Eigenschaften verlor, lieſs es wahrscheinlich erscheinen, daſs das Schwefelcalcium gar keine hydraulischen Wirkungen auf das Gemisch ausübe; eben so lieſs die geringe Menge von schwefligsaurem Kalk sich vernachlässigen, es blieb dann nur ein Gemenge von Kalk und gebranntem Gyps übrig. In der That wurde beobachtet, daſs geglühte Gemische von Kalk und Gyps stark hydraulisch seien, wenn die Glühtemperatur wenigstens Hellrothgluth war. Versuche, bei denen 100 Th. gebrannter Gyps mit 5, 10, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85, 100 und 125 Th. Kalk gemischt auf die richtige Temperatur erhitzt wurden ergaben, daſs die Gemenge von 100 Th. gebranntem Gyps und 35 bis 45 Th. Kalk am leichtesten schmelzbar waren; sie schmolzen zu einer ausgieſsbaren Flüssigkeit zusammen, während die anderen nur sinterten. Am leichtesten schmolz

ein Gemisch von gleichen Molekülen Gyps und Kalk (100 Th. Gyps auf 41·2 Th. Kalk). Das Gemisch besafs vor dem Schmelzen das spec. Gew. 3·135, nach dem Schmelzen 3·317. Dieses geschmolzene Gemisch erhärtete mit Wasser angemacht besser, als alle übrigen. Bei dem Erhärten nimmt der Scott'sche Cement Wasser und zwar einen Theil, der schon unterhalb 250° C. auszutreiben ist, und einen Theil, der fester gebunden, erst bei Glühhitze entfernt werden kann. Die Gesammtmenge des Wassers ist gröfser, als die Summe von wasserfreiem Gyps und Kalk, die in dem Cement enthalten ist, verlangen würde. Von den oben erwähnten elf Gemischen nahm wieder das, welches gleiche Moleküle Gyps und Kalk enthielt, am meisten Wasser auf. Dabei zeigte sich aber, dafs die Massen mit Wasser sehr verschieden hart wurden, dafs sie zum Theil nachträglich vollständig wieder erweichten. Diese Erscheinung wurde bedingt durch die Korngröfse des Cementpulvers. Das Gemisch mit den besten hydrauischen Eigenschaften (gleiche Moleküle Gyps und Kalk) erhärtete am besten, wenn es in Sandform angewendet wurde; dabei nahm es, wenn auf 10 g Cement 2·5 oder 5 oder 6 cbcm Wasser zum Anmachen benutzt wurden, 24·13 Proc. seines Gewichts an Wasser auf und besafs ein spec. Gew. von 2·899 (ohne Poren) oder 2·089 (mit Poren). Dasselbe Pulver, mehlfein angewandt, enthielt, als 10 g desselben mit 2·5 cbcm Wasser angemacht und nach dem Abbinden mit 150 cbcm Wasser übergossen waren, nach einem Monate 35·95 Proc. Wasser, besafs das spec. Gew. 1·909 (ohne Poren), 1·066 (mit Poren) und war schwach erhärtet. Bei dem letzten Versuche wurde genau so verfahren wie eben geschildert, nur wurden auf 10 g Cementpulver 6 cbcm Wasser zum Anmachen benutzt. Der dabei erhaltene Kuchen enthielt 41·16 Proc. Wasser, besafs ein spec. Gew. 1·675 (ohne Poren), 0·681 (mit Poren) und war ganz weich. Aus diesen Beobachtungen folgt, dafs nicht nur die chemische Zusammensetzung, nicht nur die

Scott's Cement.

Scott's Cement.

Menge des angewandten Wassers, sondern auch namentlich die Korngröſse des Cements auf die Erhärtung einwirkt. In den fein pulverisirten Massen fehlt während des Erhärtens der Raum, um das fort und fort gebildete Hydrat aufzunehmen, das Gefüge wird auseinander getrieben, gelockert; dagegen nehmen die gröberen Körner nur oberflächlich Wasser auf, nur auf ihrer Oberfläche bildet sich eine Schicht von Hydrat, sie genügt, die Körner zusammenzukitten und die Masse zum Erhärten zu bringen. Dieses Verhalten der verschieden gekörnten Massen zeigte sich besonders instructiv bei folgendem Versuche. Der Cement wurde zum Theil fein gepulvert, zum Theil nur grob gekörnt. Beide Formen wurden mit Wasser angemacht in an beiden Seiten offene Glasröhren gefüllt. Nach dem Anziehen wurden beide Proben in Wasser gehängt. Das grobkörnige Gemisch war ohne Volumvermehrung in 14 Tagen steinhart; das feinkörnige Gemisch dagegen sprengte in Zeit von 4 Tagen die Glasröhre in 2 bis 6 mm breite Längsstreifen, die Masse war aber auch hier fest geworden. Man kann also auch aus dem feinkörnigen Cement gut erhärteten Mörtel erhalten, wenn man ihn unter Druck fest werden läſst. Auch erhärten die Mischungen gut, wenn man sie im Moment ihrer gröſsten Härte, ehe sie anfangen zu erweichen, an die Luft bringt, vom Wasser trennt; die Erhärtung erfolgt dann unter Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft. — Für eigentliche Wasserbauten ist der Scott'sche Cement nicht zu benutzen, er wird von Wasser mit der Zeit aufgeweicht. Aber vorzüglich eignet er sich zur Stuckarbeit. Man könnte Gyps mit einer Lage Scott'schen Cements bedecken und ihm dadurch eine schönere Farbe, eine gröſsere Festigkeit und Politurfähigkeit ertheilen.

Die Thatsache, daſs selbst noch ein Gemisch von 100 Theilen gebranntem Gyps und 5 Theilen Kalk hydraulisch ist, lieſs vermuthen, daſs das wasserfreie *Kalksulfat an sich eine hydraulische Masse*

*bilde.* Schott (1) hat das bestätigt gefunden. Gyps, der so stark geglüht war, dafs er einen Theil der Schwefelsäure verloren hatte, verhielt sich ganz wie Scott'scher Cement. Aber auch nicht so stark erhitzter Gyps war hydraulisch. Wenn Gyps bei einer Temperatur von 400 bis 500 entwässert wird, ist er hydraulisch. Der so genannte todtgebrannte Gyps ist also nur eine Modification desselben, die gegen Wasser sich träger verhält, die zur Wasseraufnahme längere Zeit bedarf. Die Langsamkeit der Wasseraufnahme durch den gebrannten Gyps steigt mit der Temperatur, bei der er gebrannt wurde. Je höher die Brenntemperatur ist, um so dichter ist auch das gebrannte Gut, um so mehr treten die hydraulischen Eigenschaften des Kalksulfats hervor. Auch *Anhydrit* nimmt Wasser auf, allerdings langsamer als gebrannter Gyps, erst nach 18 Stunden zieht er an; Anhydrit ist aber nicht hydraulisch. Der gebrannte Gyps hat das spec. Gew. 2·927, Anhydrit ist 2·960-mal so schwer als Wasser, der hydraulische Gyps aber besitzt das spec. Gew. 3·195. Setzt man dem Gyps noch Kalk zu, so bekommt man eine Schmelze von 3·317 spec. Gew., die Dichte wird also wesentlich durch den Kalkzusatz gesteigert und darin liegt die Hauptwirkung des Kalks in der Mischung für den Scott'schen Cement. Der erhärtete hydraulische Gyps verhält sich nach dem Entwässern bei 150° C. genau wie gewöhnlicher gebrannter Gyps. Hydraulischer Gyps nimmt beim Erhärten niemals so viel Wasser auf, als der krystallisirte Gyps enthalten müfste. — Zu Wasserbauten ist Gypsmörtel nicht zu benutzen, auch stark geglühter Gyps löst sich in Wasser auf. 1 g wasserfreier schwefelsaurer Kalk war gelöst nach 4 Tagen in 693 g Wasser, in 8 Tagen in 460 g, in 24 Tagen in 409 g Wasser.

Scott's Cement.

(1) Dingl. pol. J. **202**, 355; Bull. soc. chim. [2] **16**, 364.

Portland-cement.

Fr. Schott (1) stellte *Studien über den Portlandcement* an. Der Portlandcement besteht bekanntlich immer aus zwei Bestandtheilen, die sich durch die Feinheit des Kornes von einander unterscheiden. Die Analyse eines guten englischen Cements zeigte dem Verf., daſs beide Theile von wesentlich gleicher chemischer Zusammensetzung sind. Sie verhalten sich verschieden gegen Wasser, die gröberen Körner erhärten viel schwerer mit Wasser, als die feinen. Das liegt aber wesentlich in ihrer physikalischen Beschaffenheit. Die chemischen Eigenschaften des Cements können sehr bedeutend verändert werden, ohne daſs er seine hydraulische Eigenschaft verliert. So erhärtet Cement ungleich schneller und fester, wenn er mit mäſsig verdünnter Salzsäure oder Weinsäurelösung angemacht wird, als wenn man dazu Wasser benutzt. Aehnlich wirken Lösungen von phosphorsaurem Natron, kohlensaurem Natron, kohlensaurem Kali und namentlich Wasserglas. Salmiak, oxalsaures Ammoniak und kohlensaures Ammoniak üben dieselbe Wirkung aus. Die Veränderungen, welche der Cement bei dieser Behandlung erleidet, wurden näher verfolgt an der Wirkung des kohlensauren Ammoniaks. Durch sorgfältiges Abschlämmen mit Petroleumsprit wurde der feine Theil des Cements isolirt, 50 g davon nach dem Trocknen mit 25 cbcm kalt gesättigter Lösung von kohlensaurem Ammoniak angemacht und die Probe nach dem Abbinden 3 Wochen lang in die Lösung eingestellt. Sie war dann sehr hart geworden. Nach gehörigem Waschen mit Wasser wurde die Probe zerrieben und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Sie enthielt dann folgende Bestandtheile :

(1) Dingl. pol. J. **202**, 434.

Portland-cement.

| | | |
|---|---|---|
| Kohlens. Kalk | | 57·56 |
| Kohlens. Magnesia | | 2·10 |
| Schwefels. Kalk | | 0·98 |
| Silicat | Kalk, Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure, Wasser | 38·38 |
| Unlöslich in Säuren | | 0·98 |
| | | 100·00. |

100 Th. Cement gaben von dieser Substanz 137·4 Th. In dem rohen Cement waren 59·51 Proc. Kalk enthalten, von diesem blieben nur 15·1 Th. in dem Silicate, also gut $^3/_4$ von dem disponiblen Kalk war in Carbonat verwandelt. Auch beim Erhärten unter Wasser nimmt der Portlandcement Kohlensäure auf und durch die Decke von Kalkcarbonat, die sich so bildet, ist der Mörtel vor der lockernden Einwirkung des Wassers geschützt; ohne diese würde der Mörtel in Wasser mit der Zeit zerfallen. Die Wirkung der Kohlensäure des Ammoniumcarbonats, wie auch der Luft, läſst sich auch aus der Menge der durch Kalilauge dem Cement vor und nach dem Erhärten entziehbaren Kieselsäure erkennen. Dieselbe beträgt, auf das ursprüngliche Gewicht des Cements vor dem Anmachen bezogen, im rohen Cement 0·214 Proc., in mit Wasser erhärtetem 0·883 Proc. und in dem mit kohlensaurem Ammoniak angemachten 9,18 Proc. Kohlensaures Ammoniak greift viel tiefer in die Constitution des Cements ein, als Schwefelsäure. Von Schwefelsäuredämpfen wurde nur etwa $^1/_4$ des Kalkgehalts vom Cement neutralisirt. Daſs die Silicate des Cements auch bei dem Erhärten in Wasser Veränderungen unterworfen sind, zeigen die schleimigen Absonderungen, die immer die Oberfläche von erhärtendem Cement bedecken, die stark alkalische Wirkung des Wassers u. s. w. Schott verfolgte diese Veränderungen, indem Er Wasser auf Cementpulver wirken lieſs bei Luft-

Portlandcement. abschlufs. Es zeigte sich da die ganze Masse der festen Probe von Krystallen durchsetzt, die sich als reines Kalkhydrat erwiesen und deren Menge Er auf $^1/_{10}$ der vorhandenen Menge Kalk schätzte. — Man sieht also, dafs die chemische Zusammensetzung des Cements bedeutend schwanken kann, ohne dafs die Erhärtung wesentlich beeinträchtigt wird. Viel gröfser ist der Einflufs der Korngröfse. Die gröberen Theile des Cements geben erst nach längerer Berührung mit Wasser eine zusammenhängende Masse, werden sie aber fein gepulvert, so verhalten sie sich genau so wie die feinen Antheile des rohen Cements. — Eine sehr wesentliche Eigenschaft des Portlandcements ist auch die, dafs er das Wasser nur sehr langsam bindet. Diese Langsamkeit der Wasseraufnahme ist nicht durch die Festigkeit im Gefüge der Cementgüsse veranlafst, sondern ist eine specifische Eigenschaft des Cements. Mit Wasser geschüttelt, also unter den denkbar günstigsten Verhältnissen, nahm Cementpulver in 8 Tagen nur $^5/_8$ von der Wassermenge auf, die ein zusammenhängender Gufs in 2 Monaten zu binden vermochte. Hierher gehört auch die Thatsache, dafs mit Wasser erhärteter Cement getrocknet, gepulvert und wieder mit Wasser angemacht, abermals, wenn auch geringer, erhärtet; offenbar hatte die erste Erhärtung noch nicht alle Theile getroffen, durch das Zerkleinern der Masse wurden die unveränderten Moleküle in solche Lage gebracht, dafs sie die Wasseranziehung ausüben konnten. Zusatz von Kalk zu dem einmal erhärteten und wieder gepulverten Cement beförderte die zweite Erhärtung nicht. Schott bestätigte auch die Angabe von Michaelis, dafs erhärteter Cement nach dem Glühen um so besser aufs Neue erhärte, je höher die Temperatur beim zweiten Brennen ist.

Wesen der Hydraulicität von Mörteln. Fr. Knapp (1) veröffentlichte *Beobachtungen und Be-*

(1) Dingl. pol. J. **202**, 518.

*trachtungen über das Wesen der Hydraulicität der Mörtel und mörtelartigen Erzeugnisse.* Die bis jetzt bekannt gewordenen hydraulischen Substanzen (hydraulische Kalke, Romancement, Portlandcement, Mörtel aus Trafs, Santorin, Puzzolane, der Scott'sche Cement, die Kalk-Aluminate, endlich der glühend gebrannte Gyps und die gebrannte Magnesia) haben alle das gemeinschaftlich, dafs sie mit Wasser angemacht allmälig zu einer steinartigen Masse erstarren. Mit dieser Erhärtung geht immer Hand in Hand die chemische Bindung von Wasser, die Bildung von Hydrat. Bei dem Erhärten mancher Mörtel werden erst unter dem Einflufs des Wassers die Verbindungen gebildet, welche Wasser aufnehmen können, so bei den hydraulischen Mörteln, welche Silicate enthalten; bei anderen Mörteln sind die wasseraufnehmenden chemischen Individuen schon fertig gebildet, die sich während der Erhärtung einfach in Hydrat verwandeln. Die Bildung von Hydraten ist aber nur ein Endergebnifs bei der Erhärtung von hydraulischen Mörteln, die Aufnahme von Wasser ist nicht die directe Veranlassung zur Entstehung der steinharten Masse. Der eigentliche Verlauf der Erhärtung ist noch nicht klar, trotz der vielen Arbeiten, die über diesen Gegenstand ausgeführt wurden. Man hat diese Verhältnisse noch nicht klar auffassen können, weil man bei zu verwickelten Processen anfing die Erklärung zu suchen und weil man immer die chemischen Processe beim Erhärten mit den mechanischen identificirte. Der chemische Procefs der Wasseraufnahme ist nur die Gelegenheit für die Erhärtung, diese kann aber erst eintreten, wenn die mechanischen Bedingungen gehörig erfüllt sind. Von den Bedingungen für das Erhärten sind folgende zu nennen. Zunächst ist die Korngröfse des Cements von gröfster Bedeutung (vergl. die Beobachtungen von Schott (1)). Sodann ist die Raumerfüllung durch

Wesen der Hydraulicität von Mörteln.

(1) Vgl. diesen Bericht S. 1042.

Wesen der Hydraulicität von Mörteln.

den Cement zu berücksichtigen. Nach Pettenkofer faſst dasselbe Gefäſs 9 Gewth. Portlandcement und 5 Gewth. hydraulischen Kalk von gleicher Korngröſse; daraus erklärt sich die vorzüglichere Erhärtung des Portlandcements. Auf diese Dichte des Materials wirkt auch die Temperatur beim Brennen hin. Die Menge des Wassers, die zum Anmachen benutzt wird, ist von besonderer Wichtigkeit; man hat es dabei in der Hand, ein lockeres oder sehr festes Product nach dem Erstarren zu erzeugen. Je mehr Wärme beim Anmachen mit Wasser von einem Cement frei gemacht wird, um so weniger fest wird er nachher, die Dampfbildung hindert das innige Zusammenwachsen der einzelnen Körner. Guter hydraulischer Mörtel muſs das Hydratwasser langsam aufnehmen, darf keine Materialien enthalten, die bei der Hydratbildung zu viel Wasser binden, muſs sich nur unvollständig mit Wasser sättigen. Durch mechanische Beschränkung der Wasseraufnahme durch äuſsere Verhältnisse kann man auf die Erhärtung sehr befördernd hinwirken. Diese Sätze unterstützt Knapp durch eine Reihe von experimentellen Beweisen, welche zum gröſsten Theil von Fr. Schott unter Knapp's Leitung festgestellt wurden. Schott beschrieb Seine Untersuchungen selbst, es sei deshalb auf die Notizen, welche den Abhandlungen von Schott entnommen in diesem Jahresberichte enthalten sind, verwiesen. Einige neue Versuche aber fügte Knapp selbst den früheren hinzu. Er beobachtete, daſs gebrannter Gyps in 80-proc. Alkohol nicht fest wird Das Calciumsulfat geht in Gyps über, nimmt Wasser aus dem Alkohol auf, aber die Löslichkeit des Gypses in dem Alkohol ist zu gering, als daſs ein Zusammenkrystallisiren der einzelnen Körnchen stattfinden könnte. Fügt man $^1/_4$ oder $^1/_3$ Wasser zu dem Spiritus, so wird die Gypsmasse noch nachträglich hart. — Der gebrannte Kalk ist unter gewissen Verhältnissen auch hydraulisch. Vermeidet man die Bildung von Wasserdampf bei dem Löschen des Kalks, so bekommt man steinharte Massen von Kalkhydrat. So

veränderte ein Stück Kalk, das vorher erwärmt und dann einem Strome von Wasserdampf ausgesetzt wurde, unter Verhältnissen, unter denen kein Dampf sich verdichten konnte, sein äufseres Ansehen gar nicht; ohne irgend welche Risse oder Sprünge zu bekommen war das Stück in Hydrat übergegangen. Ebenso erhielt Knapp eine compacte Masse von Kalkhydrat, als Er Pulver von gebranntem Kalk in ein eisernes starkwandiges Gefäfs, dessen Wände fein durchbohrt waren, dicht einschlofs und den Apparat dann in Wasser legte. An der Luft nehmen die harten Stücke von Kalkhydrat Kohlensäure auf, ohne ihre Structur zu verändern, ohne zu reifsen oder zu zerklüften. — Die chemische Zusammensetzung der hydraulischen Substanzen hat bei Weitem nicht die Bedeutung, die man ihr bisher zugeschrieben hat. Ein hydraulischer Mörtel mufs nur Materialien enthalten, welche Wasser chemisch zu binden vermögen. Ob aber während der Bildung von Hydrat eine steinige Erhärtung eintritt oder nicht, das ist viel mehr durch mechanische Verhältnisse bedingt. Wesen der Hydraulicität von Mörteln.

H. E. Benrath (1) stellte eine Reihe von Schmelzversuchen an, um zu ermitteln, ob *Baryt im Stande sei Alkalien im Glas zu vertreten.* Beim Zusammenschmelzen von Sand, Baryumcarbonat und Soda, oder Sand mit den entsprechenden Sulfaten und Kohle, oder Sand mit Baryum- und Kaliumsalzen in dem Verhältnifs, dafs die Gläser den chemischen Formeln $RO, 2 SiO_2$ und $RO, 3 SiO_2$ entsprachen, erhielt Er leicht schmelzbare Gemische, welche sich durch hohes spec. Gewicht, grofsen Glanz und bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien zwischen Kalk- und Bleioxydgläser einreiheten. Die Gläser waren leicht etwas blau gefärbt. Es waren so Glasmassen erhalten, die zwischen 21·85 und 31·72 Proc. Baryt neben 10·96 und 22·17 Proc. Alkalien enthielten. Den Baryt- Barytglas.

(1) Dingl. pol. J. 202, 422.

Barytglas. gehalt noch weiter zu steigern erschien unstatthaft. Schon beim Schmelzen eines Gemisches, welches der Formel NaO, 2 BaO, 9 $SiO_2$ entsprach, welches also ein Glas mit 33·9 Proc. Baryt und 7·1 Proc. Natron liefern sollte, trat während der Abkühlung Entglasung ein. Ein Gemisch, welches der Formel NaO, 3 BaO, 12 $SiO_2$ entsprach, konnte ohne zu hohe Steigerung der Ofentemperatur nicht mehr zum Schmelzen gebracht werden. Der Baryt ist somit in seinem Verhalten in den Glasmassen dem Kalk ganz analog. — Bei Vermehrung des Kieselsäuregehalts des Glases bis zu Gemischen von der Zusammensetzung NaO, BaO, 8 $SiO_2$ und NaO, 2 BaO, 12 $SiO_2$ trat während der Abkühlung Entglasung ein, wie es auch Kalk-Alkaligläser zeigen. Gegen diese Beobachtungen von Benrath spricht scheinbar die Thatsache, dafs man Kalk-Baryt-Gläser hat darstellen können. Indessen zeigte der Verfasser, dafs solche Gläser höchstens der Formel RO, 2 $SiO_2$ entsprechen, also sehr basisch sind, sehr leicht von chemischen Agentien verändert werden und leicht striefig ausfallen. Der Versuch, solche alkalifreie Gläser von der Zusammensetzung RO, 3 $SiO_2$ zu erhalten, scheiterte an der grofsen Schwerschmelzbarkeit des Gemisches. Baryt-Kalk-Gläser ohne Alkali sind deshalb nur von sehr untergeordneter Bedeutung.

Altjüdisches Glas. Dugald Campbell (1) untersuchte ein in der Nähe des Tempels in Jerusalem in einer Tiefe von 20 bis 80 Fufs gefundenes *altjüdisches Glas*. Die Probe war stark verwittert. Möglichst gut erhaltene Stücke wurden ausgewählt zur Analyse. Das spec. Gewicht betrug 2·430. Die Zusammensetzung war : Kieselsäure 69·30, Kalk 8·50, Magnesia 0·55, Natron 13·79, Kali 1·49, Thonerde 3·20, Eisenoxyd 2·00, Antimonoxyd 0·29, Bleioxyd Spuren, Phosphorsäure 0·80 Proc.

(1) Chem. News 24, 283.

A. Brachet und E. Gsell (1) empfehlen mit *Uran* gefärbtes Glas, um die Augen der mit elektrischen Lampen beschäftigten Arbeiter zu schützen. Das Glas soll die ultravioletten Lichtstrahlen, die gerade in hohem Grade den Augen schädlich sind, absorbiren. Uranglas.

W. Müller (2) suchte durch experimentelle Untersuchungen die Verhältnisse festzustellen, unter denen das *Goldrubinglas* entsteht. Durch die bisherigen Studien über diesen Körper ist festgestellt, dafs die Bildung des Rubins an kein bestimmtes Goldpräparat geknüpft ist, dafs alle zur Herstellung des Goldrubins benutzten Verbindungen das Gold metallisch schon weit unterhalb der Temperatur abscheiden, welche zum Schmelzen des Rubinglases nöthig ist. Die Menge des vom Glase aufgenommenen Goldes beträgt immer nur kleine Bruchtheile von einem Procent. Das goldhaltige Glas kann trübe oder durchsichtig und im letzten Falle verschieden gefärbt erscheinen. Unmittelbar nach dem Schmelzen ist das Goldglas farblos oder gelblich gefärbt, erst durch Aufwärmen der erstarrten Schmelze tritt die rothe Farbe auf, sie ist Anlauffarbe. Dieses Anlaufen tritt ein beim Erhitzen des Glases bis zum beginnenden Erweichen, es ist unabhängig von der Atmosphäre oder irgend anderen Verhältnissen der Umgebung des Glases. Durch wirkliches Schmelzen wird das rothe Glas wieder farblos. — Die Farbenveränderungen beim Goldglase sind lediglich Aeufserungen der allotropischen Modificationen des Goldes; Verbindungen des Goldoxydes mit Kieselsäure sind unbekannt und die Annahme ihrer Bildung bei der Entstehung des Goldrubins erscheint unstatthaft. Dunkel sind noch die Fragen : Wie ist das Gold von dem Glase aufgenommen, wenn nicht als Silicat oder Oxyd? Warum läuft das Goldglas an beim Erhitzen von Goldrubinglas.

(1) Compt. rend. 72, 488, 509, 544. — (2) Dingl. pol. J. 201, 117; Chem. Centr. 1871, 243.

Goldrubinglas.

der Kälte aus, weshalb wird das Goldglas nicht roth, wenn die geschmolzene Glasmasse beim Erstarren sich abkühlt? Auch die Verhältnisse, von welchen die Bildung des goldhaltigen Glases und seine Farbenwandlung abhängt, sind nur sehr unvollkommen festgestellt. Müller suchte nun durch Seine Untersuchungen zur Aufklärung dieser Fragen beizutragen. Es würde zu weit führen alle Versuchsreihen hier genau zu schildern, es mag genügen, die aus den Versuchen sich ergebenden Resultate zusammenzustellen. Die *Menge des Goldes,* die vom Glase aufgenommen wird, ist immer sehr gering, sie bewegt sich in den Zehntausendsteln des Glases. 1 Hunderttausendstel bringt noch eine Rosafärbung hervor, die Hälfte dieses Betrages an Gold übt keinen Einfluſs mehr auf das Glas aus. Bleihaltiges Glas nimmt mehr Gold auf, als bleifreies, es gelang Bleisilicaten 1 Tausendstel ihres Gewichtes an Gold einzuverleiben. Die Menge des aufgenommenen Goldes hat Einfluſs auf die Tiefe der Farbe des Goldrubins, andere Verhältnisse aber wirken dabei mit. *Gläser,* die wie gewöhnlich, aus Kalk, Alkali und Sand geschmolzen sind, eignen sich für die Herstellung von Goldrubin nicht. Bleioxydzusatz wirkt sehr günstig auf die Färbung des Goldrubins, findet aber seine Grenzen in der geringen Widerstandsfähigkeit der Schmelzapparate gegen Bleioxyd. — Ein Zusatz von Zinnoxyd zu dem Glassatze war vollständig ohne Wirkung. Ein Zusatz von Vitrum Antimonii soll dem Rubin eine weniger violette Farbe ertheilen. Zur Herstellung eines goldhaltigen Glases, das gut anlaufen soll, muſs die *Temperatur* bis zu der des schmelzenden Roheisens gesteigert werden. Bei niederer Temperatur geschmolzen enthält das Glas das Gold ausgeschieden, die Gläser erscheinen nicht farblos, sondern in auffallendem Lichte gelb von den suspendirten Goldtheilchen, im durchfallenden Lichte blau, also ganz so wie eine Goldlösung, aus der man das Gold durch Eisenvitriol gefällt hat. Gut anlaufendes farbloses goldhaltiges Glas

erhält man aber auch nur, wenn die hohe Temperatur längere Zeit angewendet wird. Bei den Versuchen wurde $1^{1}/_{2}$-stündiges Schmelzen des Glassatzes mit Gold (der Glassatz wurde immer mit einer Goldchloridlösung sorgfältig abgerieben) als Minimum angenommen. Die Aufnahme von Gold durch das Glas findet nicht statt, wenn *Glasgalle* sich auf dem Glase abscheidet. Rubinglas mit einem Gemisch von Kaliumsulfat und Chlorkalium versetzt liefs das Gold sofort in Kügelchen fallen. Das farblose Goldglas läuft am schönsten roth an, wenn es unmittelbar nach dem Schmelzen *möglichst rasch abgekühlt* und dann wieder erhitzt wird. Schroffe Abkühlung läfst das Glas farblos bleiben, bei langsamer Abkühlung wird das Glas trübe, es scheidet sich Gold in Körnern aus und der im Glase bleibende Rest von Gold hat nicht die Eigenschaft Rubinglas zu erzeugen. Namentlich das „Schrengen“ des Glasflusses, d. h. das Ausgiefsen desselben in viel kaltes Wasser, wird in der Praxis angewandt, um ein farbloses, gut anlaufendes Glas zu erhalten. Was die *Farbe* der Goldgläser betrifft, so sind die Flüsse, bei denen das Gold in dem Glase suspendirt ist („durchgegangenes Goldglas“), von denen zu unterscheiden, welche das Gold wirklich aufgenommen haben. Die durchgegangenen Goldgläser können das Gold als schwarzen Niederschlag oder als leberbraune Masse enthalten, je nach der Feinheit der suspendirten Goldtheilchen. Die Gläser, welche das Gold als homogenen Bestandtheil aufgenommen haben, verhalten sich sehr verschieden, je nach der Menge des aufgenommenen Goldes, nach der Raschheit der Abkühlung u. s. w. Dadurch kann dieses beim Wiedererhitzen anlaufende Glas farblos, gelb, grüngelb erscheinen. Das *Anlaufen* des Goldglases, das Rothwerden, tritt in sehr verschiedenem Grade auf. Bei gutem Glase beginnt das Rothwerden schon bei beginnender Rothgluth, verläuft dann rasch und ist immer beendet, wenn die Temperatur so gesteigert wird, dafs eben die Kanten der Glasstücke sich abrunden. Bei

Goldrubinglas.

Goldrubinglas. weniger guten Gläsern geht das Rothwerden erst bei höherer Temperatur, erst bei wirklicher Tropfenbildung vor sich und zuweilen so langsam, dafs man das Glas wiederholt vor der Lampe ausziehen und wieder erhitzen mufs. Am besten gelingt das Anlaufen, wenn das Glas möglichst viel Gold aufgenommen hat, je gröfser der Temperaturunterschied zwischen der Schmelzhitze und der äufseren Umgebung war und in je kürzerer Zeit dieses Temperaturintervall vom Glase bei der Abkühlung durchlaufen wird. — Unaufgeklärt bleibt noch die Thatsache, dafs dieselbe Temperatur verschieden auf das goldhaltige Glas wirkt, je nachdem diese Temperatur erreicht wird von der Kälte aufsteigend oder von der Schmelzhitze herabgehend. — In einem Zusatze, den Fr. Knapp (1) zu dieser Abhandlung von Müller macht, spricht Sich Derselbe dahin aus, dafs das Gold von dem Glase in ähnlicher Weise aufgelöst sei wie geschmolzener Zucker und Gelatine im Stande sei, färbende Substanzen ganz homogen in sich aufzunehmen. Das Vorhandensein von Goldoxyd oder Goldsilicat ist Ihm höchst unwahrscheinlich. Aehnlich wie gegen Gold verhält sich das Glas auch gegen Kupfer und Silber. — Farbloses Goldglas wird auch durch das Licht, selbst zerstreutes Tageslicht, allmälig roth, also ohne jede Erwärmung tritt die allotropische Veränderung des Goldes im Glase ein.

Glasversilberung. Krippendorf (2) berichtet über ein von Böttger modificirtes, von Bothe angegebenes Verfahren zur *Versilberung von Glas*. 900 cbcm destillirtes Wasser werden mit 90 cbcm einer Seignettesalzlösung (1 : 50) gemischt und in einem Kolben zum Sieden erhitzt. Dann tröpfelt man langsam 20 cbcm einer Lösung von Silbernitrat (1 : 8) hinzu, läfst noch 10 Minuten lang kochen. Diese Lösung

(1) Dingl. pol. J. **201**, 127; Chem. Centr. 1871, 750. — (2) Dingl. pol. J. **200**, 484; Photogr. Arch. **12**, 22; Chem. Centr. 1871, 175.

von Silbertartrat hält sich beim Aufbewahren sehr gut. Glasversilberung. Ferner versetzt man eine Lösung von Silbernitrat mit Ammoniak, bis eben der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist und verdünnt dann so mit Wasser, dafs 1 g Silbersalz in 100 cbcm enthalten ist. Gleiche Theile der Flüssigkeiten werden nach dem Filtriren mit einander gemischt und das zu versilbernde Glas hineingelegt, so dafs letzteres 2 bis 3 mm hoch von der Flüssigkeit überdeckt wird. Nach Beendigung der Versilberung wäscht man mit Wasser und lackirt den Spiegel. Die gebrauchten Lösungen enthalten noch 50 bis 60 Proc. Silber, die in bekannter Weise gewonnen werden. — Silberspiegel sind immer etwas gelb gefärbt. Den Schutz von Silberspiegeln durch galvanisches Ueberziehen mit Kupfer hält Verf. nicht für zweckmäfsig.

E. Siegwart (1) bespricht die von Kefsler, von Glasätzung. Tessié du Motay und Anderen vorgeschlagenen Methoden der *Glasätzung* mit Flufssäure und Alkalifluoriden.

---

Fr. Scheermesser (2) hat unter der Leitung von Agriculturchemie, Dünger, Desinfection. Absorption von Gasen durch Erdbestandtheile. E. Reichardt eine Untersuchung durchgeführt über die *Fähigkeit der Erdbestandtheile, Gase zu absorbiren.* Aus derselben ergeben sich folgende Resultate : 1) Mit Salzsäure gereinigter, bei 100° getrockneter Thon und Kaolin absorbiren verschwindend kleine Mengen von Gasen im Vergleich mit Eisenoxydhydrat. 2) Mit Salzsäure gereinigter und geglühter Sand absorbirt langsam Spuren von Kohlensäure. 3) Mischungen von Sand und Thon absorbiren feucht mehr Kohlensäure als trocken. Feucht den

(1) Dingl. pol. J. **199**, 222. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **20**, 570.

Absorption von Gasen durch Erdbestandtheile.

Sonnenstrahlen ausgesetzt verlieren die Gemische die Kohlensäure, nehmen sie im Schatten wieder auf. Zusatz von Eisenoxydhydrat befördert auch hier die Aufnahme von Kohlensäure. 4. Eisenoxydhydrat enthält immer Kohlensäure. Die Menge derselben ist abhängig von der Dichte des Niederschlages, der Trockentemperatur und der Feuchtigkeit. 5) Der Kohlensäuregehalt eines Bodens ist proportional dem Eisenoxydgehalte. 6) Trockene Erdgemische verlieren in den directen Sonnenstrahlen einen grofsen Theil der aufgenommenen Kohlensäure. 7) Feucht der Sonnenwärme ausgesetzt verlieren sie die Kohlensäure noch leichter. 8) Das Verhältnifs von Sauerstoff zum Stickstoff wird durch Befeuchten zu Gunsten des letzteren geändert. 9) Durch Erhitzen auf 100° wird aus Erdgemischen fast alle Kohlensäure ausgetrieben. 10) Am Tage unter dem Einflusse der Sonnenwärme verlieren die Erdgemische Kohlensäure, in der Nacht nehmen sie das Gas wieder auf. Morgens enthalten Erdgemische immer mehr Kohlensäure als Abends. 11) Eisenoxydhydrat zu einem Gemische von Wasser und kohlens. Kalk gebracht wirkt durch seinen Kohlensäuregehalt auf letzteres lösend.

Drainwässer.

Dr. Völcker (1) beobachtete, dafs durch die *Drainwässer* dem Boden Nährstoffe entzogen werden. Wenn Stickstoff in irgend einer Form auf das Feld gebracht wird, sind Nitrate im Drainwasser enthalten. Ammoniak wurde im Drainwasser nie beobachtet. Ebenso wurden Kali und Phosphorsäure vom Boden vollständig festgehalten, dagegen Kalk, Magnesia, Schwefelsäure konnten in den Wässern immer erkannt werden. Verf. zieht aus Seinen Resultaten den Schlufs, dafs Chilisalpeter als Düngung nur dann angewandt werden darf, wenn die Vegetation schon

(1) Chem. Soc. J. [2] **9**, 276; Chem. News **23**, 223 u. 237; Bull. soc. chim. [2] **16**, 354; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 480; Dingl. pol. J. **201**, 87.

so weit vorgeschritten ist, dafs die Pflanzen das Salz sofort aufnehmen können.

J. B. Lawes und J. H. Gilbert (1) beschreiben die Versuche, welche Völcker zu der vorstehenden Betrachtung führten und welche Sie auf dem Acker bei *Rothamsted* ausführten.

Th. Schlösing (2) führte vergleichende Untersuchungen zweier Boden durch, welche aus dem Departement La Manche und zwar aus der Gegend zwischen Valognes und Cherbourg stammten. Beide Boden waren seit unvordenklicher Zeit mit Eichenwald bewachsen, der eine trug einen solchen Wald noch heute, der zweite wurde vor 50 Jahren urbar gemacht und seitdem mit Kalk und Stallmist gedüngt. Die Proben waren von der Oberfläche und vom Untergrunde genommen. Getrocknet enthielt nur der Ackerboden Kalk, der Waldboden nicht (Ackerkrume enthielt 1·583 Proc., Untergrund 0·609 Proc. Kalk). Sodann wurden nach der früher vom Verfasser (3) angegebenen Methode aus den vier Proben die Lösungen durch den Deplacirungsapparat dargestellt und analysirt. Es wurde gefunden in 950 cbcm Lösung : Bodenuntersuchung.

| | Wald | | Feld | |
|---|---|---|---|---|
| | Ackerkrume | Untergrund | Ackerkrume | Untergrund |
| Organische Substanz | 140 mg | 15 mg | — mg | 70 mg |
| Kieselsäure . . . . | 25 „ | 10·5 „ | 16 „ | 18 „ |
| Chlor . . . . . . . | 427 „ | 178·5 „ | 1156 „ | 914 „ |
| Schwefelsäure . . . | 4·4 „ | 1·2 „ | 18·9 „ | 18·7 „ |
| Salpetersäure . . . | 0 „ | 0 „ | 578 „ | 129 „ |
| Phosphorsäure u. Eisen | 4 „ | 1·7 „ | 5·8 „ | 0·5 „ |
| Kali . . . . . . . . | 42·9 „ | 26·1 „ | 18·1 „ | 12·7 „ |
| Natron . . . . . . . | 189·7 „ | 98 „ | 98·8 „ | 87·4 „ |
| Kalk . . . . . . . . | 61 „ | 9·5 „ | 1200·5 „ | 870 „ |
| Magnesia . . . . . | 59 „ | 9·6 „ | 58·7 „ | 87·8 „ |

(1) Chem. News **23**, 241. — (2) Compt. rend. **72**, 1326; Chem. Centr. 1871, 823. — (3) Jahresber. f. 1870, 1166.

Bodenuntersuchung. Der Waldboden enthielt keine Carbonate, wohl aber der Ackerboden, sie wurden indeſs nicht quantitativ bestimmt. Der Waldboden enthielt ferner keine Spur von Nitraten. Der Waldboden ist auſserdem viel ärmer an Chlorcalcium als der Ackerboden. Vergleicht man die auf Salze berechneten obigen Analysen, so sieht man, daſs das Verhältniſs zwischen Kalk und Natron und zwischen Chlorcalcium und Chlornatrium sich geradezu umkehrt, wenn man vom Waldboden zum Ackerboden übergeht. Verf. nimmt an, daſs das Chlorcalcium aus dem Kochsalz des Bodens stamme (die Felder lagen nicht sehr fern von der See) und daſs die Düngung mit Kalk diese Umsetzung bewirkt habe. Man nimmt gewöhnlich an, daſs der Kalk bei der Einwirkung auf Kochsalz Natriumcarbonat bilde, daſs dieses für die Salpetersäurebildung günstig und so befruchtend auf den Boden wirke. Directe Versuche, bei denen Schlösing auf einen Kalkboden Lösungen von Chlorkalium und Chlorcalcium bei Luftzutritt einwirken lieſs (und Chlornatrium würde wie Chlorkalium wirken), zeigten, daſs die Gegenwart der Chlorverbindungen keinen Einfluſs auf die Salpeterbildung ausübten. Er ist der Ansicht, daſs die Salpeterbildung und die Bildung von Chlorcalcium durch den Kalkdünger veranlaſst seien, daſs beide aber unabhängig von einander verliefen.

Humus. P. P. Dehérain (1) beobachtete, daſs Lösungen von Traubenzucker, Humus und anderer ähnlicher organischer Substanzen in Ammoniak, wenn man sie mit einem Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff einschlieſst und erwärmt, nicht nur sämmtlichen Sauerstoff aufnehmen, sondern daſs während dieser Oxydation auch nicht unbeträchtliche Mengen von Stickstoff absorbirt werden. Verf. ist der Ansicht, daſs die in Zersetzung begriffenen organischen Substanzen im Ackerboden nicht nur Sauerstoff, sondern

(1) Compt. rend. 73, 1352; Instit. 1871, 192.

auch Stickstoff aufnehmen können, vielleicht unter Bildung von Nitraten und dafs unter diesen Verhältnissen den Pflanzen der Stickstoff der Luft zugänglich wäre. Humus.

Aug. Vogel (1) weist darauf hin, dafs Seine Beobachtung, wonach Kieselsäure von Pflanzen nur aufgenommen würde aus humusreichen Boden, erklärt würde durch die Untersuchungen von Thénard (2) über die *Ammoniaksalze der Humussäuren*. Je mehr Ammoniak die Huminsäuren aufgenommen haben, um so mehr Kieselsäure kann sich mit ihnen verbinden. Der Humus spielt in dem Boden eine wesentlich vermittelnde Rolle, er liefert die aufgenommene Kieselsäure, das aufgenommene Ammoniak an die Pflanzen. Da Humussäuren auch bei ziemlich hoher Temperatur ihr Ammoniak nur schwer abgeben, so werden gerade sie sehr geignet sein, den Pflanzen bei anhaltender Dürre diesen Nährstoff zuzuführen. — Vogel beobachtete auch, dafs beim Keimen von Samen auf feuchtem weifsem Filtrirpapier immer Humus gebildet werde, dafs aber die Bräunung stets in einiger Entfernung von den keimenden Samen auftrete. Er zieht daraus den Schlufs, dafs die Humussäuren zuerst in Wasser löslich und farblos seien, in dieser Form von dem Papier aufgesogen und erst durch die Einwirkung der Luft braun würden.

A. Chabrier (3) stellte Untersuchungen an über die *Gegenwart und die Rolle der salpetrigen Säure im Boden.* Die zur Untersuchung gewählten Ackererden wurden ausgelaugt und in den Lösungen die salpetrige und Salpetersäure bestimmt. Alle Ackererden enthielten salpetrige Säure. Die Salpetersäure häuft sich namentlich bei trockenem Wetter in der Oberfläche der Aecker an, die salpetrige Säure verhält sich umgekehrt. Daraus zieht der Verf. den Schlufs, dafs die gelösten Nitrite bei trockenem Salpetrige Säure im Boden.

(1) N. Rep. Pharm. **20**, 143. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1870, 801. — (3) Compt. rend. **72**, 186; Chem. Centr. 1871, 486.

Salpetrige Säure im Boden.

Wetter durch die Capillarität des Bodens aufsteigen und sich hier, wenigstens theilweise, in Nitrate verwandeln, die ihrerseits wieder durch Wasserzuflüsse ausgewaschen werden. Das Bodenwasser enthält gewöhnlich 1 Th. salpetrige Säure auf 25000 Th. Wasser, nie mehr als 1 : 5000. Brachliegende Felder enthalten viel Salpetersäure, wenig salpetrige Säure. Waldboden (Tannenwald) enthält mittlere Mengen von salpetriger Säure, wenig Salpetersäure. Angeschwemmter Thon enthält gar keine salpetrige und wenig Salpetersäure. Trotz ihrer geringen Menge hält Verf. die salpetrige Säure für die erste Zeit der Vegetation von Wichtigkeit.

Derselbe (1) hat gefunden, dafs die *Schlämme verschiedener Bewässerungscanäle* im Winter und Anfang Frühjahr ihr Maximum an salpetriger Säure und ihr Minimum an Salpetersäure enthalten. *Regenwasser* enthält nach Chabrier (2) im Winter und Frühjahr 0·7 bis 0·8 mg, salpetrige Säure im Liter gegen 0·01 bis 0·04 mg Salpetersäure; wogegen im Sommer das Umgekehrte stattfindet (0·03 mg salpetrige Säure gegen 0·8 bis 2·7 mg Salpetersäure im Liter). Nach einer späteren Mittheilung von Chabrier (3) ist salpetrige Säure vorherrschend im Regenwasser bei Abwesenheit von Gewittern, während bei Gewittern Salpetersäure in gröfseren Mengen vorhanden ist. — Läfst man, nach Chabrier (4), eine Lösung von Alkalinitriten auf Ackererde in Form eines Regens fallen und setzt die Erde nachher der Luft aus, so wird viel salpetrige Säure in Salpetersäure verwandelt. Wendet man dabei Ammoniumnitrit an, so bildet sich eine gröfsere Menge Salpetersäure, als der salpetrigen Säure entspricht. Läfst

(1) Compt. rend. **72**, 249; Chem. Centr. 1871, 584. — (2) Compt. rend. **72**, 485; Chem. Centr. 1871, 583. — (3) Compt. rend. **72**, 1273; Chem. Centr. 1871, 823. — (4) Compt. rend. **72**, 1480; vgl. auch Ann. chim. phys. [4] **22**, 161; Instit. 1871, 35; Bull. soc. chim. [2] **16**, 355.

man eine Lösung von salpetriger Säure langsam durch Ackererde filtriren, so geht sie in wenigen Tagen vollständig in Salpetersäure über. Die Menge der gefundenen Salpetersäure aber beträgt nur etwa die Hälfte von der aus der salpetrigen Säure berechneten.

Einflufs des Mergels auf Ackerboden.

K. Petersen (1) suchte durch Versuche die Frage zu beantworten, ob das Zusetzen von *Mergel zum Ackerboden auf die Bildung von Kohlensäure und Salpeter* in demselben Einflufs habe. Die benutzte Ackererde wurde immer aufs Feinste zerrieben, innig gemischt, dann mit Seesand vermischt, bis sie locker war und endlich Proben mit kohlens. Kalk versetzt, andere nicht. 20 bis 30 g von den Proben brachte man in eine Glasröhre, leitete einen kohlensäurefreien Luftstrom durch das Rohr und liefs denselben, nachdem er das Rohr passirt hatte, in titrirte Barytlösung treten. Immer wurde eine Probe des Bodens mit, eine zweite ohne Zusatz von kohlens. Kalk in der angedeuteten Weise behandelt. Zur Untersuchung diente ein ganz unfruchtbarer Boden aus Mecklenburg und eine Laubholzerde mit 58 Proc. Humus. Der erste Boden gab ungemergelt in 384 Stunden 14·89 mg Kohlensäure, gemergelt 42·59 mg; der zweite ungemergelt in 384 Stunden 44·67 bis 47·20 mg Kohlensäure, mit 1 Proc. kohlens. Kalk versetzt in derselben Zeit 181·12 mg und mit 3 Proc. Kalkcarbonat gemischt 244·71 mg. Russische Schwarzerde wurde benutzt, um den Einflufs der Temperatur auf die Kohlensäureentwickelung festzustellen. Bei 12·5, 21, 35° gab die Probe immer die gleiche Menge von Kohlensäure. Der saure Laubholzboden aber gab um so mehr Kohlensäure, je höher die angewandte Temperatur war. Um den Einflufs des Mergelns auf die Salpetersäurebildung zu bestimmen, wurde ausgelaugter, nicht ausgewaschener und mit Harnsäure versetzter Boden wieder mit kohlens.

(1) Landw. Vers.-St. 13, 155; Chem. Centr. 1871, 346.

Kalk versetzt und gleichzeitig mit diesen drei Gemischen Proben der Ackererde ohne Kalkzusatz vier Wochen lang der Luft ausgesetzt. Nur bei einem Versuche mit frischer Laubholzerde zeigte sich eine Steigerung der Salpeterbildung.

Salze im Boden. Clemens Treutler (1) stellte Versuche an über die *Löslichmachung des von Boden absorbirten Kali's;* Er wollte die Hülfsmittel erkennen, die dem Landwirth zur Verfügung stehen, um Kali im Untergrunde zu verbreiten. Die Absorption des Kali's aus Chlorkalium ist nicht so bedeutend, als wenn man Kaliumsulfat dem Boden zugeführt hat; der Grund dieser Erscheinung liegt offenbar in der verschiedenen Löslichkeit der Salze in Wasser. Bei Anwendung von Chlorkalium kann man also dem Untergrunde Kali zuführen. Ein ausgezeichnetes Mittel das absorbirte Kali zu lösen und dem Untergrunde zuzuführen hat man im Knochenmehl. Bei der Verwesung des organischen Theiles der Knochen wird Kohlensäure und Salpetersäure geliefert, aufserdem lagert Knochenmehl bedeutende Mengen von Kalk im Boden ab. Die Kohlensäure sucht den Kalk und das von der Erde absorbirte Kali zu lösen und die leichtere Löslichkeit des kohlens. Kali's bewirkt, dafs dieses vorzugsweise von dem kohlens. Wasser fortgenommen und in tiefere Schichten geführt wird. — Ganz ähnlich wirkt der Humusgehalt der Erde. Er liefert stetig Kohlensäure und trägt so zur Lösung des absorbirten Kali's wesentlich bei. Kochsalz, Chilisalpeter, Gyps und Bittersalz sind in ihrer Wirkung auf das absorbirte Kali schwächer, als die oben genannten Mittel. Auch Superphosphat scheint nur seinem Gypsgehalte entsprechend zu wirken. Das Kochsalz namentlich empfiehlt der Verf. nicht als Hülfsdünger, da durch dasselbe dem Boden das schädliche Chlormagnesium in nicht unbedeutenden Mengen zugeführt wird.

(1) Landw. Vers.-St. **13**, 184; Chem. Centr. 1871, 621.

Salze im Boden.

E. Peligot (1) giebt an, dafs Runkelrüben aus einem salzhaltigen Acker Kochsalz aufnehmen, während Pastinaken, auf demselben Felde neben den Runkelrüben wachsend, eine von Natron ganz freie Asche lieferten. Derselbe theilt ferner mit, dafs Er die Bodenarten untersucht habe, auf denen nach Seinen früheren Angaben (2) Pflanzen Kochsalz an der Oberfläche der Blätter abgelagert hatten. Der Boden von den Polders der Loiremündung enthielt noch vor acht Jahren nach den Analysen von Hervé Mangon 1·76 bis 6·5 Proc. Kochsalz, jetzt, nach den Entwässerungs- und Entsalzungsarbeiten, enthält derselbe Boden nur noch 0·006 bis 0·060 Proc. Kochsalz. Mit der fortschreitenden Entfernung des Kochsalzgehaltes nahm die Fruchtbarkeit des Bodens zu. Indessen ist Peligot nicht der Ansicht, dafs das Kochsalz überall Unfruchtbarkeit des Bodens erzeuge. Abgesehen von der Fähigkeit mancher Pflanzen, das Kochsalz im Boden zurückzulassen, ist ein Kochsalzgehalt auch von Wichtigkeit, weil er die unlöslichen Phosphate den Pflanzen zugänglich macht. — Dumas und Chevreul (3) knüpften an diese Mittheilung von Peligot Bemerkungen, aus denen hervorzuheben ist, dafs es bei solchen Versuchen nöthig sei, die Pflanzen von einander zu unterscheiden, welche nur Kali, und solche, welche daneben auch Natron zu ihrem Gedeihen bedürften. Auch auf die Unsicherheit in der Trennung von Kali und Natron bei den Analysen wurde hingewiesen.

Aufnahme von Substanzen durch die Pflanzen.

Ch. A. Cameron (4) macht darauf aufmerksam, dafs Er den Versuch von P. Wagner (5), nach welchem die Pflanzen Kreatin unzersetzt aufzunehmen vermögen, schon 1857 anstellte und in den „Transactions of the British Association" veröffentlicht habe. Er beobachtete,

(1) Compt. rend. 73, 1072; Dingl. pol. J. 202, 586. — (2) Dingl. pol. J. 196, 68. — (3) Compt. rend. 73, 1080; Dingl. pol. J. 202, 588. — (4) Chem. News 24, 278. — (5) Jahresber. f. 1870, 1171.

dafs die Pflanzen auch Kalisalpeter, Kaliumcyanurat und Ferridcyankalium unzersetzt absorbiren.

Chloralum als Desinfectionsmittel.

Gegen das ungünstige Urtheil, welches Calvert aus Seinen Versuchen über die desinficirende Wirkung des *Chloralum* folgerte (1), protestirt J. Gamgee (2). Er wirft Calvert vor, dafs Er das nicht flüchtige *Chloralum* ganz in der Weise benutzt habe wie die flüchtigen Producte des Theeres, dafs also die Versuche unter Verhältnissen angestellt seien, unter denen das *Chloralum* möglichst werthlos erscheinen mufste. In directer Berührung mit Fleisch und ähnlichen Substanzen (und die absolute Unschädlichkeit des Chloralums erlaubt es Fleisch mit einer Lösung des Desinfectionsmittels zu tränken) wird Chloralum durch kein anderes Antisepticum übertroffen. Auch kann man durch Verstäuben einer Chloralumlösung die Luft so von allen Pilzsporen befreien, dafs in derselben Fleisch ohne Zersetzung lange aufbewahrt werden kann. In England werden jetzt Watten dargestellt, die mit Chloralum getränkt sind. Solche Watten können zum Aufsaugen leicht zersetzbarer Flüssigkeiten dienen. Ein Vorhang, der solche Watte in einem lockeren Ueberzuge enthält, ist sehr geeignet, um vor Krankenzimmer gehängt das Haus vor Infection durch den Kranken zu bewahren. — Gamgee berichtet auch über Versuche, welche Ballard anstellte, um die Wirkung des Chloralums auf mikroskopische Organismen zu erkennen. Diese kleinen Wesen werden in ihrer Bewegung sofort gehindert, manche vollständig zerstört.

(1) Jahresber. f. 1870, 1174. — (2) Chem. News **23**, 20, 44.

Nahrungsmittel, animalische. Eier. Dubrunfaut (1) bespricht das *Conserviren der Eier durch Kalkwasser.*

Fleisch. Baudet (2) theilt die Resultate von Versuchen mit, die Er anstellte, um die Verwendbarkeit der *Carbolsäure für die Conservirung von Fleisch* festzustellen. Er beobachtete, dafs Fleisch sich beliebig lange aufbewahren liefse, wenn es in hermetisch verschlossenen Gefäfsen mit einer Lösung von Carbolsäure schwach befeuchtet sei. Die Lösung darf nicht mehr als 1 Th. Carbolsäure auf 1000 Th. Wasser enthalten. — Das Fleisch wird noch besser ohne irgend welche Verunreinigung conservirt, wenn man es in dünnes Zeug gewickelt zwischen Schichten von Kohlenpulver legt, welches mit jener Lösung von Carbolsäure benetzt wurde. Baudet weist darauf hin, dafs namentlich Kautschukgefäfse sich sehr eigneten zur Aufnahme von Fleisch und Kohlenpulver und macht darauf aufmerksam, dafs Seine Conservirungsmethode Europa vielleicht zugleich mit Kautschuk und Fleisch versehen könnte, wenn man in La Plata Kautschuksäcke benutze zum Einpacken von Fleisch.

Bouley (3) macht darauf aufmerksam, dafs der Genufs des Fleisches von pestkrankem Rindvieh keinen schädlichen Einflufs auf den menschlichen Organismus ausübe. Ch. Fua (4) ist derselben Ansicht, wenn das Fleisch gehörig gekocht würde.

Milch. G. Grimaud (5) behauptet, schon 1837 darauf aufmerksam gemacht zu haben, dafs *Milch*, auf ein Sechstel ihres Volums eingedampft, sich lange unverändert so halte, dafs sie mit Wasser verdünnt eine gute Milch liefere.

C. F. Chandler (6) untersuchte die condensirte Milch, welche von einer Gesellschaft in *Purdy* (Amerika) dargestellt wird. Diese Gesellschaft ist verpflichtet die

(1) Compt. rend. **72**, 106. — (2) Compt. rend. **72**, 61; Monit. scientif. [3] **1**, 94. — (3) Compt. rend. **72**, 198. — (4) Compt. rend. **72**, 285. — (5) Compt. rend. **72**, 181. — (6) Am. Chemist [2] **2**, 25.

Milch. Milch so zu concentriren, daſs in 100 Vol. condensirter Milch 430 Vol. frische Milch enthalten sind. Chandler concentrirte selbst in dieser Weise eine gröſsere Menge Milch (1700 Quart) und verglich mit dem so erhaltenen Präparate das von der Gesellschaft gelieferte Product.

| | Chandler's | Muster der Gesellschaft | |
|---|---|---|---|
| | Versuch | 1. | 2. |
| Wasser | 53·54 | 51·50 | 49·23 |
| Fett | 13·12 | 14·51 | 14·58 |
| Caseïn | 14·44 | 13·61 | 15·48 |
| Zucker | 16·30 | 17·47 | 17·75 |
| Salze | 2·60 | 2·91 | 2·96. |

Nach dem British Medical Journal (1) ergab eine Analyse von Newnham's condensirter Milch 19 Proc. Wasser, 10 Proc. Caseïn, 2 Proc. Asche, 69 Proc. Fett, Milchzucker und Rohrzucker. Hiernach liegt der Condensationsgrad zwischen 3 und 4.

Dubrunfaut (2) bereitet *künstliche Milch,* indem Er in einem halben Liter Wasser 40 bis 50 g Zucker (Milchzucker, Rohrzucker, Traubenzucker), 20 bis 30 g Eiweiſs (getrocknetes Albumin, auch Gelatine kann angewendet werden) und 1 bis 2 g krystallisirte Soda auflöst. In dieser Lösung bringt Er 50 bis 60 g Olivenöl oder ein anderes eſsbares Fett zur Emulsion. Ch. Fua (3) schlägt vor, statt des Olivenöls den flüssigen Antheil des Pferdefettes für die künstliche Milch zu benutzen.

A. Gaudin (4) stellt künstliche Milch her, indem Er ein Gemisch von Fett, das nach Dubrunfaut's Vorschlage durch Wasserdampf und höhere Temperatur gereinigt wurde, mit Gelatine und Zucker in Wasser vertheilt.

Nach einem von Gubler (5) erstatteten Bericht über

(1) Pharm. J. Trans. [3] **1**, 606. — (2) Compt. rend. **72**, 84. — (3) Compt. rend. **72**, 109. — (4) Compt. rend. **72**, 108; Monit. scientif. [3] **1**, 82. — (5) Monit. scientif. [3] **1**, 84.

die Ersatzmittel der Milch erhält man durch Zerreiben eines ganzen Ei's mit 6 g gepulvertem Zucker und nachheriges langsames Einrühren von 100 g lauwarmem Wasser eine Emulsion, welche, wenn auch nicht ganz das Ansehen, so doch die hauptsächlichsten Ernährungseigenschaften einer guten Kuhmilch bietet. Milch.

Victor Jagielski (1) veröffentlichte eine längere Abhandlung über den *Kumifs*. Er hatte Gelegenheit, in den russischen Steppen den Genufs dieser Flüssigkeit und ihre Wirkung auf den menschlichen Körper zu studiren. Er weist darauf hin, dafs Kumifs durch längeres Aufbewahren in Flaschen sich wesentlich verändere, dafs der Gehalt an Alkohol und Kohlensäure mit der Zeit zunähme auf Kosten der festen Bestandtheile der Stutenmilch und dafs bei dieser Veränderung sich gleichzeitig Säuren, namentlich Milchsäure, Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure bilde. Der Kumifs in den verschiedenen Stadien der Gährung wirkt verschieden auf den menschlichen Körper ein und bei verschiedenen Krankheiten ist deshalb verschieden alter Kumifs zu verwenden. Auch aus Kuhmilch ist Kumifs zu bereiten, aber wegen des viel gröfseren Gehaltes an Casein ist dieses Getränk wesentlich verschieden von Pferdemilchkumifs. — Der aus Kumifs durch Destillation gewonnene Alkohol geht unter dem Namen „Aracu".

Dubrunfaut (2) nimmt dem zu Speisezwecken bestimmten *Fette* den unangenehmen Geruch, indem Er dasselbe auf 140 bis 150° C. erwärmt und dann eine kleine Menge von Wasser hinzufügt. Durch die Wasserdämpfe werden die flüchtigen riechenden Fettsäuren entfernt. Verf. behandelte so Talg und Rüböl. Fette.

Denselben Gegenstand bearbeiteten A. Wurtz und E. Willm (3). Sie erreichen die Entfernung der riechen-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 2, 861 u. 885. — (2) Compt. rend. 72, 37 u. 57. — (3) Compt. rend. 72, 57.

Fette. den Stoffe aus dem Rüböl durch Einführung eines Dampfstromes von 116 bis 120° C. in das Oel. Waschen mit einer verdünnten warmen Lösung von Soda soll die Reinigung des Oeles beschleunigen.

Ch. Fua (1) erreicht die Reinigung von rohem Fett durch einfaches Erhitzen bis zur Zerstörung der riechenden Substanzen und häutigen Beimengungen.

H. Vohl (2) giebt folgendes Verfahren an zum *Extrahiren von thierischen Fetten.* Das rohe Fett wird mechanisch gereinigt, in Würfel geschnitten und dann mit kaltem, wo möglich kalkfreiem Wasser gewaschen, bis dieses farblos abfliefst. Sodann wird das Fett in einem Steingutgefäſse, das durch Dampf auf den Schmelzpunkt des Fettes erhitzt worden ist, mit ganz verdünnter Salzsäure behandelt (3 Pfd. Säure von 1·12 spec. Gew. auf 100 Pfd. Wasser), während auf dem Fett ein durchlöcherter Steingutdeckel liegt. Die verdünnte Säure greift die Membran so an, daſs das geschmolzene Fett austritt und sich über dem Steingutdeckel ansammelt, während durch diesen die Häute vom Fett zurückgehalten werden. Das Fett wird mit warmem Wasser gewaschen, zuletzt unter Zusatz von etwas Magnesiumcarbonat. Das Fett wird nachher in Canadol gelöst und nachdem diese Lösung von dem Wasser ganz getrennt ist wird das Lösungsmittel abdestillirt. Das so erhaltene Fett ist weiſs, ist geruchlos, ist frei von Wasser und stickstoffhaltiger Substanz und hält sich jahrelang unverändert. So isolirtes Fett zeigte folgende spec. Gewichte :

| Rinderfett | Ochsennierenfett | Hammelfett | Schweinefett |
|---|---|---|---|
| 0·91890 | 0·93057 | 0·92749 | 0·93861. |

A. Boillot (3) reinigt Talg, indem Er das Fett mit Kalkwasser kocht (1 kg Talg auf 2 l Kalkwasser) und das Gemisch nach dem Erkalten preſst. Das so ausgepreſste

(1) Compt. rend. **72**, 59. — (2) Dingl. pol. J. **201**, 254. — (3) Compt. rend. **72**, 36.

Oleïn dient als Lampenöl, das Stearin liefert ausgezeichnete Lichter. Beide Theile müssen durch Behandlung mit ganz verdünnter Säure von Kalk gereinigt werden. Fette.

Die Firma Weifs u. Comp. in *Lyon* (1) gewinnt die von der aus dem Fette abgeschiedenen Oelsäure gelöste *Stearinsäure* dadurch, dafs sie die Oelsäure längere Zeit bei einer Temperatur von 5° C. stehen läfst und nachher das durch die krystallinische Stearinsäure dicklich gewordene Gemisch in Centrifugen abschleudert. — Die Temperatur von 5° C. wird in dem Krystallisationsraume erhalten durch Wasser, das durch Zusatz von Eis gekühlt und durch eine Röhrenleitung geführt wird, welche die Krystallisationsgefäfse umgiebt.

J. Lawrence Smith (2) veröffentlichte eine längere Abhandlung über die Geschichte der *Stearinfabrikation*.

H. Fleck (3) beschreibt eine Methode der *Schnelltrocknuny von Leim*. Er benutzt die bekannte Thatsache, dafs manche Substanzen dem Leim Wasser entziehen, ihn so aus einer Lösung abscheiden. Diese Wirkung üben namentlich : schwefels. Ammoniak, Bittersalz, unterschwefligs. Natron, Glaubersalz, Zink-, Eisen-, Kupfer-, Manganvitriol und Alkohol; unbrauchbar für diese Anwendung sind Kochsalz (überhaupt alle Chloride), Salpeter und Nitrate im Allgemeinen, Potasche, Soda, Ammoniak, ätzende Alkalien, Säuren, organische Salze. — Fügt man zu geschmolzener Leimgallerte eine concentrirte Lösung von schwefels. Ammoniak oder unterschwefligs. Natron, so scheidet sich der Leim in Form eines Gerinsels ab, welches an der Luft rasch trocknet, ohne zu faulen. Schmilzt man die ausgesalzene Masse, welche noch etwa 18 Proc. Wasser enthält, mit frischer Leimgallerte (80 bis 90 Proc. Leim.

(1) Monit. scientif. [3] **1**, 837; Dingl. pol. J. **201**, 181. — (2) Chem. News **23**, 16, 31, 54; Am. Chemist [2] **1**, 414 — (3) Dingl. pol. J. **201**, 364.

Leim. Wasser) zusammen, so bekommt man einen halbweichen, leicht löslichen Leim. Der Leim bleibt auch nach dem Aussalzen in Wasser löslich und behält seine Bindekraft. Aus den Wässern, aus denen der Leim gefällt ist, kann man durch Verdampfen die Salze wieder gewinnen. Eine andere Methode des Aussalzens ist die, dafs man in einen Holzkasten Schichten von den genannten Salzen und in Leintücher eingeschlagene Leimgallertetafeln bringt. Die Salze entziehen dann dem Leim das Wasser, es entstehen Salzlösungen, die man abfliefsen läfst und der Leim ist in den Tüchern so weit entwässert, dafs er auch im Winter auf luftigen Böden schnell trocknet, ohne zu faulen. Man hat also nach dieser Methode die Möglichkeit, die Leimfabrikation das ganze Jahr hindurch zu betreiben. Der Leim wird bei der Behandlung allerdings trübe; Fleck schlägt für diese Leimsorte den Namen „Kernleim" vor. Diese Trübung hat die Abscheidung des Leims durch Alkohol für Gelatinefabrikation nicht praktisch werden lassen. Fleck beobachtete übrigens, dafs die Gelatine in einem Raume getrocknet, der auf 50° R. geheizt war, klar und durchsichtig wird.

Efsbare Erde. C. Schmidt (1) untersuchte zwei *efsbare Erden*. Die eine aus *Lappland* bildete ein weifses leichtes, talkartiges Pulver und wird als Zusatz zum Brodmehl verwendet; sie erwies sich als ein kalireicher Glimmer, der in Säuren sich nicht löste. — Die zweite Erde stammte aus Südpersien, sie heifst „G'hel i G'iveh", bildet weifse, hier und da etwas graue Knollen, welche 66·96 Proc. Magnesiumcarbonat und 23·63 Proc. Calciumcarbonat enthalten. Verf. glaubt, dafs diese Erde gebildet sei durch das Zusammenströmen zweier Wässer, von denen das eine Chlormagnesium und Chlorcalcium, das andere Soda enthielt. Diese persische Erde

(1) N. Petersb. Acad. Bull. 16, 203; Chem. Centr. 1871, 454.

wird auch ins Brod gebacken, aber auch für sich gegessen.

---

Nahrungsmittel, vegetabilische. Kartoffeln.

W. Schultze (1) theilt mit, dafs die Methode der Bestimmung des *specifischen Gewichtes von Kartoffeln* unter Anwendung von Kochsalzlösung genaue Resultate gäbe, wenn man möglichst gleich grofse Kartoffeln zu dem Versuche verwende, bei Benutzung ungleich grofser Kartoffeln ist die Methode ganz unbrauchbar. Ueberhaupt zieht Er die Wägung von Kartoffeln in der Luft und im Wasser zur Bestimmung des spec. Gewichtes vor.

V. Labarre (2) *conservirt Kartoffeln*, indem Er sie mit gasförmiger schwefliger Säure imprägnirt.

Aufbewahrung von Getreide.

Louvel (3) hat sich durch Versuche überzeugt, dafs das *Getreide* am sichersten *aufbewahrt* wird in luftleeren Räumen. Das Leben von Insecten und die Entwickelung von Schimmelpilzen ist in der Luftleere nicht möglich, vor ihnen wird also das Getreide geschützt ohne irgend wie in seiner Keimkraft und Verwendbarkeit verändert zu werden.

Mehl.

A. H. Church (4) hat eine Probe von Chapman's *Weizenmehl vom ganzen Korn* untersucht. Es enthielt 2·11 bis 2·12 Proc. Stickstoff, was einem Gehalt von 13·39 Proc. Proteïnsubstanzen entspricht. Ferner 1·04 Proc. Asche mit 51·8 Proc. Phosphorsäure (gewöhnliches Weizenmehl enthält 0·6 Proc. Asche und 46·2 Proc. Phosphorsäure; das Korn enthält 1·6 Proc. Asche).

Auch H. Ludwig (5) beschäftigte sich mit *Mehluntersuchung*.

(1) Dingl. pol. J. 202, 56. — (2) Compt. rend. 72, 161. — (3) Compt. rend. 72, 120. — (4) Chem. News 24, 100; Chem. Centr. 1871, 606. — (5) Arch. Pharm. [2] 147, 1 u. 106; Dingl. pol. J. 202, 178; Chem. News 24, 160.

Mehl.

W. Dankworth (1) hat die von Bamihl (2) beschriebene Methode der *Mehluntersuchung* geprüft und brauchbar gefunden. 10 g Roggenmehl mit 1 g (ausgegohrener und völlig ausgewaschener) Weizenkleie gemengt gab nach dem Auswaschen mit destillirtem Wasser, das in einem Seidenbeutel aus Müllertuch Nr. 12 vorgenommen wurde, bis zum Aufhören des Milchigwerdens einen :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Rückstand von . . . . . . . . . . . . . . . | 0·5 | bis | 0·8 Proc. |
| Reines Weizenmehl ebenso behandelt . . . . . . . | 7·0 | „ | 8·0 „ |
| Gemisch von 7·5 g Roggenmehl u. 2·5 g Weizenmehl | 1·0 | „ | 2·0 „ |
| Gemisch von gleichen Theilen beider Mehlsorten . . | 3·0 | „ | 3·5 „ |

Das waren die Durchschnitte von je drei Proben. — Eine der Verfälschung mit Roggenmehl verdächtige Weizenmehlsorte hinterliefs nach der gleichen Methode behandelt 1·0 bis 2·2 Proc., es war daher eine Mischung von 70 bis 75 Proc. Roggenmehl und 25 bis 30 Proc. Weizenmehl.

Ch. Tellier (3) verwendet den *Reis* zum Brodbacken in gekochtem Zustande. Zu dem Reisbrei setzt Er das Mehl zu.

Verfälschung von Nahrungsmitteln.

Walter Morris (4) bespricht die *Verfälschung von Nahrungsmitteln* und ihre Entdeckung durch das Mikroskop. Er berücksichtigt in Seiner Abhandlung die Fälschung von Pickels, Brod, Kaffee, Cichorien, Thee, Cacao, Zucker, Senf und Pfeffer.

Stärkezucker.

C. Krötke (5) giebt an, dafs bei der Fabrikation von *Stärkesyrup und Stärkezucker* ein Zusatz von Salpetersäure zu dem Gemisch von Stärke und Schwefelsäure den Zuckerbildungsprocefs wesentlich beschleunige. Um *Syrup* herzustellen wendet man auf 30 Centner nasse Stärke 30 Pfd. Schwefelsäure und 4 Pfd. Salpetersäure an; bei der Ge-

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **20**, 594; Arch. Pharm. [2] **145**, 47. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **1**, 397. — (3) Compt. rend. **72**, 109. — (4) Chem. News **24**, 197. — (5) Dingl. pol. J. **200**, 139; Chem. Centr. 1871, 183; Pol. Centr. 1870, 1689.

winnung von *festem Zucker* verwendet man auf 30 Centner Stärke 45 Pfd. Schwefelsäure und 6 Pfd. Salpetersäure. Man kocht auf Syrup nur so lange, bis die Flüssigkeit eben durch die Jodlösung nicht mehr violett oder roth, sondern rein braun gefärbt wird. Bei der Herstellung von festem Zucker kocht man gerade noch einmal so lange, als bis zum Eintreten der genannten Reaction gekocht werden mußte. In Bezug auf die Operation und Apparate sei auf das Original verwiesen.

J. P. Carson (1) giebt eine Beschreibung der *Zuckerfabrikation in Texas.* Der Saft, der von der Rohrpresse abläuft, wird zunächst mit gasförmiger schwefliger Säure in innige Berührung gebracht, dann in Scheidepfannen mit Kalk behandelt und endlich systematisch eingedampft bis zur Krystallisation. Aus den Krystallkuchen läßt man die Melasse abfließen und versendet dann beide getrennt von einander. Die Campagne beginnt im November und ist um Weihnachten, vor Beginn der heißen Zeit, beendet. Zucker. Zuckerfabrikation in Texas.

W. Wadsworth (2) macht den Vorschlag, an Stelle der Rüben *Melonen zur Zuckergewinnung* zu benutzen. Er weist darauf hin, wie die leichte Cultur, die Reinheit des Saftes, die Leichtigkeit in der Saftgewinnung u. s. w. entschieden für die Verwendung der Melonen in den Zuckerfabriken sprächen. Zucker aus Melonen.

C. A. Gößmann (3) berichtete über die *Rübenzuckerindustrie* in *Massachusets.* Rübenzuckerfabrikation.

B. Corenwinder (4) untersuchte eine Reihe von italienischen *Zuckerrüben* und verglich dieselben mit guten französischen. Es folgt aus den Untersuchungen, daß die italienischen Rüben arm an Zucker, reich an Salzen, namentlich an Kalisalzen sind. Verf. erwähnt sodann Versuche, welche die Art der Aufnahme von Salzen durch die Rüben aus dem angewendeten Dünger erklären sollen.

(1) Am. Chemist [2] **1**, 428. — (2) Chem. News **28**, 278. — (3) Am. Chemist [2] **1**, 381 u. 399. — (4) Compt. rend. **78**, 95.

Saftgewinnung durch Diffusion.

C. Stammer (1) bespricht das Robert'sche *Diffusionsverfahren zur Gewinnung von Zucker aus den Runkelrüben* und schildert die Arbeit mit den älteren Diffusionsbatterieen.

J. Robert (2) schildert einen von Ihm construirten *Diffusionsapparat* zur Gewinnung des Rübensaftes. Dieser continuirlich wirkende Apparat ist bestimmt, die früher vom Verf. vorgeschlagenen Diffusionsbatterieen, die aus einer gröfseren Anzahl von Gefäfsen zusammengesetzt waren, zu ersetzen. Ohne Abbildung ist der Apparat nicht zu beschreiben.

W. Freyn (3) berichtet über die von Schulz in *Kollin* (Böhmen) *ausgeführte Diffusionsmethode*. Dieselbe benutzt den älteren Apparat von Robert, unterscheidet sich in ihren Operationen aber dadurch vom Robert'schen Verfahren, dafs die Schnitte trocken in die Diffuseure eingeführt werden, dafs die Flüssigkeiten von unten in die Gefäfse geprefst werden, so dafs keine Klumpenbildung möglich ist, und endlich dadurch, dafs die Diffusionsflüssigkeiten nur auf 40 bis 50° R. erwärmt werden. Die mit der Methode erzielten Resultate sprechen für das Verfahren.

Knochenkohle in Zuckerfabriken.

Wallace (4) bespricht die Eigenschaften der *Knochenkohlen für Zuckerraffinerieen*. Gute Knochenkohle aus beim Entfetten nicht zu stark gekochten Knochen enthält im Durchschnitt 11·0 Proc. kohlige Substanz, 80·0 Calcium- und Magnesiumphosphat, 8·0 Calciumcarbonat, 0·2 Calciumsulfat, 0·4 Alkalisalze, 0·1 Eisenoxyd und 0·3 Kieselsäure. Der Wassergehalt beträgt etwa 10 Proc. Die kohlige Substanz enthält aufser Kohlenstoff auch Stickstoff und Wasserstoff; etwa $^1/_{10}$ der „Kohle" besteht aus Stickstoff in

(1) Aus Traité de la Fabrication du sucre, Paris 1871; Dingl. pol. J. **200**, 127. — (2) Dingl. pol. J. **201**, 257. — (3) Dingl. pol. J. **201**, 262. — (4) Aus Sugar Cane durch Sucrerie indigène 1871, 261, 297, 318; Dingl. pol. J. **201**, 159.

frischen Knochenkohlen, alte enthalten viel weniger, etwa $^1/_{40}$ der „Kohle“ besteht in ihnen aus Stickstoff. Der Wasserstoffgehalt der Knochenkohle ist sehr gering, in einer Probe fand Wallace 0·034 Proc. — Frische Kohle enthält oft Ammoniak in Form von Schwefelammonium. Durch sorgfältiges Auswaschen kann man dasselbe entfernen. — Von frischer Kohle nimmt eine Tonne (1016 kg) einen Raum von 1·333 bis 1·560 cbm ein, alte Kohle ist viel dichter, von ihr füllt das gleiche Gewicht nur 0·794 bis 1·135 cbm. Das spec. Gewicht der alten Kohle ist indessen wenig höher als das der neuen (alt 2·857, neu 2·822). Die Veränderung der Kohle bei der Wiederbelebung besteht darin, daſs ihre Poren verengert werden; das ist um so mehr der Fall, je höher die Temperatur beim Glühen getrieben wurde. Ganz rationell sind deshalb die neueren Glühmethoden, bei denen nur wesentlich ein Trocknen vorgenommen wird. Die Verengerung der Poren wird aber nicht allein durch das Erhitzen bewirkt, die organischen, aus den Zuckersäften aufgenommenen Substanzen verkohlen beim Glühen und vermehren den Kohlenstoffgehalt. Alte Knochenkohle kann 15, ja 21 Proc. „Kohle“ enthalten. Durch anhaltendes Auskochen vor dem Glühen muſs man der Knochenkohle die aufgenommenen organischen Substanzen entziehen. — Die Entfernbarkeit des Gypses hängt wesentlich von dem zum Waschen benutzten Wasser ab. Ist dieses selbst gypshaltig, so kann durch das Waschen der Gypsgehalt bis auf 2 Proc. steigen. Aehnlich lagert sich aus dem Wasser leicht Calciumcarbonat auf der Kohle ab. — Die Absorption der färbenden Substanzen aus Zuckerlösungen durch die Knochenkohle wird nach des Verfassers Ansicht namentlich durch die stickstoffhaltige kohlige Substanz bedingt. Auſserdem ist von groſser Wirksamkeit der Gehalt der Kohle an Calciumcarbonat, durch welches jede schädliche Säurebildung in den Säften vermieden wird. Damit die Kohle diese letztere Wirkung ausüben kann muſs sie wenigstens 3 Proc.

Knochenkohle in Zuckerfabriken.

Knochenkohle in Zuckerfabriken.

Calciumcarbonat enthalten. Wächst der Gehalt an dieser Substanz, so mufs durch Salzsäure für deren Entfernung gesorgt werden. Besonders zweckmäfsig ist dazu die Methode von Beanes, der die gebrauchte Knochenkohle mit gasförmiger Salzsäure sättigt, den Ueberschufs des Gases an der Luft verrauchen läfst und schliefslich die gebildeten Chloride mit Wasser auszieht. — Eine sehr gleichmäfsige Behandlung der gebrauchten Knochenkohle mit Salzsäure erreicht man auch nach Gordon, indem man die Kohle in Cylinder füllt, aus diesen die Luft auspumpt und nun einen Regen von verdünnter Salzsäure in den Cylinder treten läfst. — Eine sehr unangenehme Eigenschaft der Knochenkohle ist ihre oxydirende Wirkung, die namentlich schädlich hervortritt beim Aussüfsen der Filter. Man vermeidet eine Veränderung der Säfte durch diese Wirkung der Kohle, wenn man die filtrirten Säfte auf mindestens 65·5 C. erwärmt und nachher die Kohle 10 bis 12 Stunden mit kochendem Wasser aussüfst. — Schliefslich bespricht Wallace die Oefen, die man zum Ausglühen der Kohle bei der Wiederbelebung benutzt. Die Oefen, in denen die Kohle durch erhitzte Röhren nach unten vorrückt, haben den Uebelstand, dafs die beim Glühen entweichenden Gase durch die hohe Schicht der in dem oberen Theile des Ofens trocknenden Kohle zurückgehalten werden. Gordon construirte einen Ofen, in dem besondere enge Röhren angebracht waren, um die Gase fortzuführen. Nach des Verfassers Ansicht sind aber Oefen mit rotirenden Retorten vorzuziehen, wie sie von Cowan, Torr, Bringe, Gordon, Norman in Vorschlag gebracht sind. Namentlich der Ofen von Gordon, bei dem die Kohlen zuerst auf einer Reihe von Stufen getrocknet werden, ehe sie in den glühenden rotirenden Cylinder kommen, ist sehr zweckmäfsig, derselbe kann continurlich betrieben werden. Immer soll man die Temperatur nur so hoch treiben, dafs ein vollständiges Austrocknen der Kohlen erreicht wird, ein

lebhaftes Glühen beeinträchtigt die Güte der wiederbelebten Kohle.

Knochenkohle in Zuckerfabriken.

K. Stammer (1) spricht über die Kalkverbindungen, welche in der *Knochenkohle* aus über dieselbe filtrirten Zuckersäften aufgenommen werden. Durch Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Kohlen sucht man die Menge von Kalkcarbonat zu bestimmen, die bei der Wiederbelebung der Kohle durch Salzsäure entzogen werden mufs. Wenn man die danach berechnete Salzsäuremenge anwendet, wird doch oft nicht alles Kalkcarbonat gelöst, die Salzsäure wird aber vollständig neutralisirt und zwar nicht auf Kosten des Kalkphosphates. Der Kalk mufs also noch in einer dritten Form in der gebrauchten Knochenkohle enthalten sein. Durch Behandlung der Kohle mit feuchter Kohlensäure oder Ammoniumcarbonat konnte der Gehalt an Kalkcarbonat nicht vermehrt werden, Aetzkalk war also nicht in der Kohle. Analysen, die Stammer und H. Schulz ausführten, zeigten, dafs in jeder gebrauchten Knochenkohle 0·7 bis 3·9 Proc. Kalk vorhanden ist, der weder an Kohlensäure, noch an Phosphorsäure, noch an Schwefelsäure gebunden ist. Dieser Kalk ist verbunden mit organischen Körpern. Schon durch Wasser sind dieselben der Kohle theilweise zu entziehen. Selbst nach dem Glühen entnahm Wasser der Kohle 0·2 bis 0·57 Proc. ihres Gewichtes und der Verdampfungsrückstand dieser Lösung gab beim Glühen 0·13 bis 0·4 Proc. vom Gewichte der Kohle an Kalkcarbonat. Neben diesen löslichen Kalkverbindungen werden unlösliche Combinationen von Kalk und organischen Körpern in noch gröfserer Menge vorkommen. (Ueber die Natur der organischen Substanzen sagt Stammer nichts, vielleicht ist die Arbeit von Cunze

(1) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie im Zollverein 1871, 332; Zeitschr. Chem. 1871, 474.

und Reichardt (1) geeignet, darüber Aufschlufs zu geben.)

A. Vivien (2) lieferte eine längere Abhandlung über die Verwendung der *Knochenkohle* in Zuckerfabriken. Er bespricht die Veränderung, welche die Rübenbestandtheile bei der Behandlung mit Kalk erfahren, und zeigt, wie keine andere Substanz im Stande ist die nachherige Reinigung der Säfte durch Absorption zu bewirken, als eben die Knochenkohle.

Reinigung der Säfte durch schweflige Säure.

P. Schulze (3) suchte die *Wirkung der schwefligen Säure auf Zuckersäfte,* welche bekanntlich A. Seyferth (4) empfahl, zu erkennen. Er untersuchte eine Reihe von Zuckersorten, die nach Seyferth's Verfahren dargestellt waren, und verglich dieselben mit Zuckern, welche ohne schweflige Säure erhalten waren. Danach erklärt Schulze, dafs die schweflige Säure nichts bewirke, als eine oberflächliche Bleichung des Zuckers. Eine Zunahme des Schwefelsäuregehaltes in der Asche des Zuckers konnte nicht erkannt werden; dagegen gelang es dem Verf., in den mit schwefliger Säure fabricirten Zuckern freie schweflige Säure, wenn auch in quantitativ nicht bestimmbarer Menge, nachzuweisen.

B. Dureau (5) giebt an, dafs das Seyferth'sche Verfahren auch in Frankreich eingeführt ist und spricht sich günstig über dasselbe aus.

Decken der Zuckerbrode.

Der früher von O. Čech (6) erwähnte Apparat, welchen J. Kodl und J. Juge construirten, um *Zuckerbrode unter Druck auszudecken,* ist jetzt von den Patentinhabern selbst in einer ausführlichen, von Abbildungen verdeutlichten Abhandlung (7) beschrieben.

(1) Jahresber. f. 1870, 1199. — (2) Monit. scientif. [3] **1**, 411. — (3) Dingl. pol. J. **200**, 281. — (4) Jahresber. f. 1870, 1202. — (5) Bull. soc. chim. [2] **16**, 371. — (6) Jahresber. f. 1870, 1203. — (7) Dingl. pol. J. **200**, 186.

G. Lunge (1) beschreibt eingehend die Methode zur *Gewinnung von Zucker aus Melasse unter Benutzung von Baryt.* Zu einem bestimmten Volum heiſs concentrirter Barytlösung läſst man die entsprechende Menge Melasse flieſsen. Der nach kurzer Zeit entstehende feste Kuchen wird auf Leintücher zum Ablaufen der Mutterlauge gelegt. Die abflieſsende Lösung, welche nicht krystallisirbaren Zucker enthält, läſst man unter Zusatz von Schwefelsäure vergähren und später destillirt man den Alkohol ab. Der zurückbleibende Zuckerbaryt wird zuerst mit Wasser gewaschen und dieses Waschwasser mit der schwefelsauren Schlempe aus den Destillirblasen gemischt. Man bekommt so Baryumsulfat als Niederschlag und in der Lösung bleiben Alkalisalze oder freie Alkalihydrate, die vorher in der Melasse enthalten waren. Durch Verdampfen und Calciniren des Rückstandes verarbeitet man diese Lösung auf Potasche. Der reine Zuckerbaryt wird mit Kohlensäure (aus den Gährbottichen) zersetzt und der entstandene kohlens. Baryt von der Zuckerlösung durch ein System von mit einander durch Ueberlauf verbundenen Gefäſsen getrennt. Das Baryumcarbonat wird direct wieder in Aetzbaryt verwandelt, die Zuckerlösung aber wird von der kleinen Menge in ihr gebliebenen Schwefelbaryums befreit durch Zusatz von Zinkvitriol und der geringe Ueberschuſs von Zinkvitriol wird gefällt mit Thonerdesulfat, wodurch das Zink in ein schwer lösliches Doppelsalz (?) verwandelt werden soll.

Zucker aus Melasse.

Der Abbé Moigno (2) veröffentlichte eine Abhandlung über die verschiedenen Methoden der *Saccharimetrie*, wie sie von Payen, Barreswil, Fehling, Feltz und Peligot vorgeschlagen wurden.

Saccharimetrie.

(1) Dingl. pol. J. **202**, 164. — (2) Saccharimétrie optique, chimique et mélaissimétrique, Paris 1871; Monit. scientif. [3] **1**, 324 u. 393; Chem. News **23**, 304; **24**, 9.

Bier. Malzbereitung.

H. Fleck (1) suchte die Keimung bei der *Darstellung von Malz* zu umgehen. Gequellte Gerste, noch mehr gekeimte, reagiren sauer in Folge eines Gehaltes an sauren Phosphaten oder freier Phosphorsäure. Diese Säure ist vielleicht mehr als die Diastase die Veranlassung zur Bildung von Zucker aus Stärke. Durch Zusatz von Mineralsäuren zur Gerste glaubte Verfasser in kürzerer Zeit und ohne die durch die Keimung bedingten Verluste Malz erzeugen zu können. Er beobachtete, dafs die Gerste in Berührung mit Salpetersäure am besten sich halte, dafs sie schneller verderbe bei Gegenwart von Salzsäure. Schwefelsäure bei dem Malzen angewandt gab eine Würze, die sehr leicht trebersauer wurde. Verdünnte Salpetersäure ist also sehr geeignet Gerste in Malz zu verwandeln. Das Verfahren von Fleck ist kurz folgendes: 100 Ctr. Gerste übergiefst man in einem Bottich mit 58 Ctr. 87 Pfd. Wasser, fügt 1 Ctr. 13 Pfd. Scheidewasser von 40° B. zu, erwärmt das Gemisch auf 40° C. und läfst bei dieser Temperatur unter öfterem Umrühren 72 Stunden stehen. Darauf wäscht man die Gerste mit Wasser rasch ab, schwelkt und darrt sie. Man bekommt so in Zeit von 3 bis 5 Tagen 92 bis 94 Proc. Malz vom Gewichte der Gerste.

Secundäre Extractbildung.

W. Schultze (2) spricht über die Einflüsse der *secundären Extractbildung* in gährenden Maischen. Das Stärkemehl, welches bei der Herstellung der Würze der Ueberführung in Traubenzucker entgeht, wird während und nach der Gährung ganz oder zum Theil in Zucker verwandelt. Verf. zeigt, wie dadurch die Bestimmung des Extractgehaltes vor und nach der Gährung und damit die Ermittelung des Alkoholgehaltes in den vergohrenen Maischen ungenau wird. Es ist hier nicht der Ort Schultze bei Seinen interessanten, meist mathematischen Entwicke-

(1) Der Bierbrauer 1870, Nr. 8; Dingl. pol. J. **199**, 145; Chem. Centr. 1871, 109. — (2) Dingl. pol. J. **201**, 438.

lungen im Einzelnen zu folgen, es mag nur darauf aufmerksam gemacht werden, daſs Er die in Deutschland der Steuerverhältnisse wegen angewandte Dickmaischmethode verwirft, daſs Er, um eben die Einflüsse der secundären Extractbildung zu beseitigen, entschieden Dünnmaischen, bei denen zu der Maische gleich das Zukühlwasser gesetzt wird, vorzieht.

C. Arnoldi (1) schlägt vor, *Weingeist* in der Weise *zu entfuseln*, daſs man denselben von einer Stärke von 85 Proc. zuerst über Kalilauge rectificirt, das erhaltene Destillat mit frisch ausgeglühter Kohle einige Tage stehen läſst und davon abfiltrirt. Weingeist. Entfuselung.

Hervé Mangon (2) schildert den Apparat, welchen Giret und Vinas construirt haben zum *Erhitzen des Weines behufs der Conservirung desselben.* Nach Pasteur muſs ein Wein, damit er haltbar wird, auf 55 bis 60° C. erhitzt werden. Dabei darf kein Theil des Weines auf eine höhere Temperatur kommen, wenn er nicht den Kochgeschmack annehmen soll; man darf deshalb den Wein nie direct mit Dampf erhitzen, sondern muſs ein Wasserbad zu Hülfe nehmen. Der Erhitzungsapparat muſs dicht geschlossen sein, damit keine flüchtigen riechenden Bestandtheile aus dem Weine ausgetrieben werden und damit der erhitzte Wein vor der Berührung mit der Luft geschützt ist. Endlich darf der Wein nirgends mit Kupfer in directe Berührung kommen; die Flächen, über welche der Wein geführt wird, müssen leicht verzinnt werden können und müssen so eingerichtet sein, daſs man sich leicht von der guten Beschaffenheit der Zinnschicht überzeugen kann. Alle diese Bedingungen sind bei dem Apparate von Giret und Vinas erfüllt. Er besteht aus zwei Theilen, dem Erhitzungsapparat und dem Kühler. Beide Wein. Erhitzen von Wein.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **10**, 401. — (2) Bull. Soc. d'encouragem. 1870, 422; Dingl. pol. J. **201**, 550.

sind senkrecht stehende Cylinder, in denen der Wein durch ringförmige Kästen von der Höhe der Cylinder circulirt. Der Wein umspielt zuerst den genannten Kasten im Kühler, geht von da in den Erhitzungsapparat, wo er den ringförmigen Kasten durchläuft, der von aufsen durch Wasser auf 55 bis 60° erwärmt wird, geht dann in den ringförmigen Kasten des Kühlers und verläfst den Apparat, nachdem er durch den nachströmenden Wein abgekühlt ist.

Weinsäure. M. Kurtz (1) giebt eine eingehende Beschreibung der *Weinsäurefabrikation.* Die geschilderte Verarbeitung von rohem Weinstein bietet nichts neues, es mag hier genügen die Darstellung von Weinsäure aus dem Geläger zu erwähnen, welches sich nach der Hauptgährung in den Weinfässern findet. Dieser Absatz besteht aus Hefe und Weinstein, enthält aber nicht unbedeutende Mengen von Wein aufgesogen. Wird das Geläger (im Frühjahr) feucht verarbeitet, so destillirt man zuerst den Alkohol ab, der zu Liqueurfabrikation sehr geeignet ist. Den Rückstand in der Blase kocht man mit Wasser und Salzsäure aus, läfst die Lösung sich klären und neutralisirt sie nachher mit Kreide, wodurch alle Weinsäure direct als Calciumsalz niedergeschlagen wird, dessen Verarbeitung auf Weinsäure die gewöhnliche ist. Trocknet man das Geläger zuerst durch Pressen, so fällt die Destillation fort, im Uebrigen ist die Behandlung der Substanz die oben geschilderte. Der nicht gelöste Antheil des Gelägers kann auf Rebschwarz (Frankfurter Schwarz) oder auf Potasche verarbeitet werden.

Essig. Breton-Laugier (2) beschreibt die in Orleans nach Pasteur's Vorschrift jetzt übliche *Essigfabrikation* aus Wein. Er bestätigt alle Angaben von Pasteur, macht auf die grofsen Verdienste aufmerksam, die dieser Chemiker sich um die Essigfabrikation erworben hat. Neu ist in dem

(1) Chem. Centr. 1871, 713. — (2) Ann. chim. phys. [4] **22**, 311; Dingl. pol. J. **201**, 67.

Aufsatze die Bemerkung, dafs nur guter, namentlich ganz klarer (filtrirter) Wein benutzt wird und dafs man den fertigen Essig haltbar machen kann, indem man ihn so stark erhitzt, dafs die Reste von Mycoderma aceti, die noch in demselben enthalten sind, getödtet werden.

In einem mit „M." unterzeichneten Aufsatze (1) wird behauptet, dafs Traubenwein und Obstwein (Aepfel- und Birnenmost) von einander dadurch unterschieden seien, dafs im Traubenwein die Phosphorsäure an Magnesia, dagegen im Obstwein an Kalk gebunden sei. Wenn man zu 9 Th. Wein 1 Th. Ammoniak setzt, schüttelt und dann 12 Stunden stehen läfst, so lagert der Obstwein an der Wandung des Gefäfses einzelne ausgebildete Krystalle von $CaHPO_4$ ab, während der Traubenwein einen scheinbar amorphen, erst unter dem Mikroskop als aus sternförmig angeordneten kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag liefert von $MgNH_4PO_4$. Trauben- und Obstwein.

---

A. Scheurer-Kestner und Ch. Meunier (2) haben die *Verbrennungswärme von zwei englischen Steinkohlen* bestimmt. Die eine Kohle hinterliefs 82·08 Proc. Koks, enthielt 9·07 Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen und 82·01 nicht flüchtigen Kohlenstoff. Im Calorimeter verbrannt ergab sie eine Verbrennungswärme = 8780 cal. 1 kg der Kohle verdampfte bei der technischen Prüfung 8·826 l Wasser. Die zweite Kohle hinterliefs 81·16 Proc. Koks, enthielt 5·14 Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen und 87·35 Proc. nicht flüchtigen Kohlenstoff. Im Calorimeter verbrannt ergab sie eine Verbrennungswärme = 8949 cal. 1 kg der zweiten Kohle verdampfte Heizung und Beleuchtung. Verbrennungswärme von Kohlen.

(1) N. Jahrb. Pharm. **36**, 314. — (2) Compt. rend. **73**, 1061; Bull. soc. chim. [2] **16**, 21; Chem. Centr. 1871, 754.

Verbrennungswärme von Kohlen.

bei der technischen Prüfung 9·076 l Wasser. Diese beiden Kohlen bestätigen die von den Verfassern aus Ihren früheren (1) Arbeiten gefolgerten Gesetze, daſs die Zunahme des Wasserstoffgehalts keine Steigerung der Verbrennungswärme bedingt und daſs die Verbrennungswärme der Steinkohlen gröſser ist, als sie aus den Bestandtheilen der Kohlen berechnet werden kann.— Dieselben bestimmten die Verbrennungswärme von 6 *Braunkohlen* (2), die zum Theil aus Frankreich, zum Theil aus Böhmen stammten. Die Verbrennungswärme schwankte zwischen 6300 und 7900 cal. Aus dem Vergleich dieser Wärmemengen mit der chemischen Zusammensetzung der Lignite ergiebt sich, daſs die Verbrennungswärme der Braunkohlen kleiner ist, als die aus den Elementarbestandtheilen berechnete, daſs sie aber gröſser ist, als sie nach dem Gesetz von Dulong berechnet werden kann. Steinkohlen und Braunkohlen sind also durch ihre Verbrennungswärmen wesentlich von einander verschieden, bei den ersten ist die beobachtete gröſser, bei den zweiten kleiner, als die theoretisch berechnete. — Dieselben (3) bringen eine Erwiderung auf die Kritik, welche C. Schinz (4) über Ihre früheren Untersuchungen veröffentlichte; Sie suchen die Einwürfe von Schinz einzeln zu widerlegen, sprechen aber zum Schluſs aus, daſs Sie selbst den Gegenstand durch Ihre Untersuchungen nicht für erledigt hielten und sprechen den Wunsch aus, es möchten durch experimentelle Untersuchungen von anderen Seiten Ihre Resultate controlirt werden.

C. Schinz (5) erhält Seine Einwürfe gegen die Angaben von Scheurer-Kestner und Meunier aufrecht.

(1) Jahresber. f. 1870, 1219. — (2) Compt. rend. 73, 1332; Chem. Centr. 1871, 826. — (3) Dingl. pol. J. 200, 457. — (4) Jahresber. f. 1870, 1221. — (5) Dingl. pol. J. 201, 205.

H. Maw (1) giebt eine durch Zeichnungen unterstützte Beschreibung des von Crampton construirten Ofens zum *Verbrennen* von Kohlenstaub. Ofen für Kohlenstaub.

Osc. Jacobsen (2) untersuchte einen aus der Nähe von Hör in Schonen stammenden *Torf*. Nur in den oberen Schichten des gleichmäfsig schwarzbraun gefärbten Torfes konnten noch Ueberreste des Torfmooses erkannt werden, die unteren Schichten von glänzendem Schnitt enthielten nur noch einige gröfsere Stücke von Holz. Der dichtere untere Torf besafs ein spec. Gew. 1·07; bei 100° verlor er 11·5 Proc. Feuchtigkeit; bei 100° getrocknet enthielt der Torf 5·02 Proc. Asche, 51.38 Proc. Kohlenstoff, 6·49 Proc. Wasserstoff, 1,68 Proc. Stickstoff und 35·43 Proc. Sauerstoff; die Asche enthielt 1·50 Proc. Kali, 0·58 Proc. Natron, 20·75 Proc. Kalk, 1·42 Proc. Magnesia, 6·60 Proc. Thonerde, 17·34 Proc. Esenoxyd, 1·55 Proc. Schwefelsäure, 0·67 Proc. Chlor, 6·50 Proc. lösliche Kieselsäure, 0·42 Proc. Phosphorsäure, 8·43 Proc. Kohlensäure, 33.50 Proc. Unlösliches (Sand) und Spuren von Mangan. — Verf. konnte dem Torf mit Aether kein Paraffin entziehen. Benzol zog mehr aus, als Aether. Alle diese löslichen Substanzen waren sauerstoffhaltige Harze. Der in Aether und Alkohol unlösliche, in Benzol lösliche Theil dieses Harzes stimmte in seinen Eigenschaften mit Mulder's Deltaharz überein. Es schmilzt bei 70° und enthält 81·03 Proc. Kohlenstoff und 11·98 Proc. Wasserstoff. Aus der heifsen alkoholischen Lösung kann ein bei 74 bis 75° schmelzendes, in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Harz erhalten werden. Die Torfharze sind nach des Verf. Ansicht (die mit derjenigen von Mulder übereinstimmt) Producte der Torfbildung. Diese Ansicht wird durch die Beobachtung unterstützt, dafs aus den unteren älteren Schichten 3·26 Proc., Torf.

(1) Aus Engineering 1871, 217; Dingl. pol. J. **200**, 358. —
(2) Ann. Chem. Pharm. **157**, 240; Zeitschr. Chem. 1871, 214. —

aus den oberen nur 2·5 bis 2·7 Proc. Harz durch Aether auszuziehen sind.

Holz. Watson Smith (1) theilt mit, dafs bei der *trockenen Destillation von Holz* namentlich Eichenholz (Zweige und altes Bauholz) angewandt würde. Er beobachtete, dafs die Leuchtkraft des aus den Retorten entweichenden Gases mit dem Fortschreiten der Destillation zunähme, dafs eben so der Gehalt der übergehenden Dämpfe gegen das Ende der Destillation reicher wäre an Essigsäure, als vorher. 1000 Th. Holz geben 327 Th. Kohle, 509 Th. Holzessig (spec. Gew. 1·025 bis 1·027) und 55 Th. Theer. 1000 Ctr. Holz lieferten in einem Falle 88 Gallonen Holzgeist von dem spec. Gew. 0·862, in einem anderen Falle nur 56·5 Gallonen vom spec. Gew. 0·883.

Ozokerit. Nach dem Bericht von Abel über die Londoner Ausstellung von 1871 wird in der Fabrik von J. Field und G. Siemssen (2) *Ozokerit* in der Weise gereinigt, dafs das geschmolzene Rohmaterial in Retorten geleitet und aus diesen destillirt wird. Das Destillat wird geprefst und die Prefskuchen behandelt man nachher mit Schwefelsäure. Darauf wird das Material mit Wasser gewaschen, schliefslich über Thierkohle filtrirt. So gereinigt bildet das Ozokerit ein hartes weifses Wachs, dessen Schmelzpunkt zwischen 59 und 61° C. liegt und ausgezeichnete Kerzen liefert.

Paraffin. J. Galletly (3) erhielt bei der Darstellung von Paraffinöl aus Bogheadkohle ein *Paraffin von hohem Schmelzpunkt*. Es ist ähnlich dem Bienenwachs, ist aber krystallinisch, besitzt nicht den muschligen Bruch. Sein Schmelzpunkt liegt bei 80° C., es siedet erst bei Rothgluth. Bei der Destillation wird es zum Theil in flüssige Kohlenwasserstoffe verwandelt. Die Löslichkeit des Paraffins in Benzol ist um so geringer, je höher der Schmelzpunkt

(1) Chem. News **24**, 227; Chem. Soc. J. [2] **9**, 1101. — (2) Bull. soc. chim. [2] **15**, 311; Monit. scientif. [3] **1**, 715. — (3) Chem. News **24**, 187; Bull. soc. chim. [2] **16**, 309.

desselben ist. Eben so ist das spec. Gewicht des Paraffins um so höher, je höher der Schmelzpunkt liegt. In Bezug auf diese Punkte geben folgende Tabellen Näheres :

| Schmelzp. d. Paraffins | 100 cbcm rectif. Benzol lösen bei 18° C. | Schmelzp. d. Paraffins | Spec. Gewicht |
|---|---|---|---|
| 35°·0 | 133·0 g | 32°·0 | 828·6 |
| 49°·6 | 6·0 „ | 39°·0 | 848·0 |
| 52°·8 | 4·7 „ | 40°·5 | 852·0 |
| 65°·5 | 1·4 „ | 53°·3 | 911·0 |
| 80°·0 | 0·1 „ | 53°·3 | 909·0 |
| | | 58°·0 | 924·3 |
| | | 59°·0 | 924·8 |
| | | 80°·0 | 940·0. |

Petroleum.

Le Bel (1) lieferte Mittheilungen über die *Petrole des Nieder-Rheins.* Es gelang ihm, die zwischen 30 und 40° und die zwischen 60 und 70° siedenden Antheile des rohen Petroleums zu isoliren. Dieselben sind Gemenge der Kohlenwasserstoffe der Sumpfgas- und Aethylenreihe. Die letzteren kann man durch Behandlung mit concentrirter oder besser rauchender Schwefelsäure polymerisiren und dann aus dem ersteren Product (zwischen 30 und 40° isolirt) Amylwasserstoff, aus dem höher siedenden Hexylwasserstoff isoliren. Um die Aethylen-Kohlenwasserstoffe zu isoliren wird das Gemenge mit concentrirter wässeriger oder alkoholischer Salzsäure geschüttelt. Besser gelingt die Bildung der Chlorwasserstoffverbindungen, wenn man die Dämpfe der Kohlenwasserstoffe zugleich mit trockenem Salzsäuregas durch eine im Oelbade auf 180° erhitzte Schlangenröhre leitet. — Aus dem zwischen 30 und 40° aufgefangenen Destillat erhält man ein bei 87° siedendes Chlorwasserstsoff-Amylen; durch Erhitzen des Kohlenwasserstoffgemenges mit rauchender Jodwasserstoffsäure in verschlossenem Gefäfse auf 100° ein bei 143 bis 146° siedendes Jodür. Aus diesem wurde durch Silberacetat ein

(1) Compt. rend. 73, 499; Zeitschr. Chem. 1871, 470.

Petroleum. Essigäther und aus diesem ein bei 118 bis 121° siedender Amylalkohol von 0·883 spec. Gew. (bei 0°) erhalten. Alle diese Verbindungen zeigen die gröſste Aehnlichkeit mit den von Wurtz aus dem Aethyl-Allyl dargestellten, aber sie sind nicht identisch mit den aus gewöhnlichem Amylen erhalten.

W. Silliman (1) berichtet über das *Petroleum von Venango Co.* in Pennsylvanien. Er schildert die Eigenschaften des rohen Oels, die Prüfung desselben, Eigenschaften des destillirten Oels, Verwendung desselben zur Gasbereitung, Destillation desselben mit hochgespanntem Dampf, Verwendung des Oels zur Beleuchtung, photometrische Versuche und Benutzung desselben als Schmieröl.

S. Dana Hayes (2) theilt mit, daſs *Petroleumnaphtha* nicht ohne Zersetzung bei höherer Temperatur destillirt werden kann. Während diese flüchtigen Antheile des rohen Petroleums an der Luft stehend rasch verrauchen, steigt ihr Siedepunkt bei der Destillation von 65° F. bis zu 300° F. und es bilden sich den Siedepunkten entsprechend dichtere ölige Producte. Z. A. Willard in Boston hat einen Apparat construirt, um diese Veränderung der Naphtha zur Gewinnung von Brennöl und Paraffin zu benutzen. Er leitete durch ein System von Destillirgefäſsen, in dem aus jedem vorhergehenden Apparate die Dämpfe in den nächsten so eintraten, daſs sie die Flüssigkeit durchdrangen (die Apparate hatten Aehnlichkeit mit einer Reihe von mit einander verbundenen Woulff'schen Flaschen), einen Dampfstrom, so daſs der Dampf und die Flüssigkeit sich unter einem Druck von 50 Pfd. pro Quadratzoll befanden. Das entspricht einer Temperatur von 212° F. Nur ein Theil der Naphtha destillirt so mit dem Dampf ab, 2 bis 10 Proc. von der Naphtha

(1) Am. Chemist [2] **2**, 18; Chem. Centr. 1871, 601. — (2) Sill. Am. J. [3] **2**, 184.

blieben als schweres Oel in dem Destillirgefäfs zurück. Das so erhaltene schwere Oel hatte ein spec. Gew. von 0·850 bis 0·860 und besafs einen Siedepunkt von 400° F. Dieses Oel ist sehr paraffinreich und kann in gewöhnlicher Weise auf Paraffin verarbeitet werden. Petroleum.

In einem Berichte über das *Petroleum* macht H. Byasson (1) darauf aufmerksam, dafs man bei der Destillation von grofsen Mengen des Rohmaterials die Abscheidung der flüchtigen Bestandtheile nur unvollkommen erreicht. Die direct erhitzten Stellen zersetzen sich theilweise und geben flüchtigere Kohlenwasserstoffe. Auch in den Destillationsantheilen von hohem spec. Gewichte können noch flüchtige Körper enthalten sein. — Zur Bestimmung der Entzündungstemperatur hat Verf. einen Apparat construirt, mit dem es möglich ist, die Tension der bei bestimmten Temperaturen entwickelten Gase zu bestimmen. — In Bezug auf die Entstehung des Petroleums giebt Byasson an, es sei Ihm durch (allerdings nicht näher beschriebene) Einwirkung von Kohlensäure auf Wasser gelungen, einen brennbaren, in seinem Geruche dem Petroleum ähnlichen Körper zu erhalten.

Van der Weyde (2) untersucht *Petroleum auf seine Entflammbarkeit,* indem Er das zu prüfende Steinöl in ein auf der einen Seite geschlossenes Glasrohr füllt und dasselbe dann in ein Gefäfs stülpt, welches mit Wasser von 43·4 bis 44° C. gefüllt ist. Bei dieser Temperatur darf ein gutes Petroleum keine Gase entwickeln. Die frei werdenden Gase sammeln sich oben in dem geschlossenen Ende des Rohres an und man kann, wenn man ein graduirtes Rohr anwendet, verschiedene Petroleumsorten mit einander vergleichen nach der Menge Gas, welche sie bei der geschilderten Behandlung liefern.

(1) Compt. rend. **73**, 609; Chem. Centr. 1871, 614. — (2) Aus Scientific American 1871, Sept., 162; Dingl. pol. J. **202**, 801.

Petroleum.

Boverton Redwood (1) beschreibt einen Apparat, den R. P. Wilson construirt und *Chromometer* genannt hat. Derselbe soll dienen zur Erkennung der Farbe von Flüssigkeiten. Wilson hatte besonders die *Bestimmung der Farbe von Petroleum* im Auge. Redwood theilt mit, dafs man bisher die Farblosigkeit oder Färbung von Petroleum bestimmt habe durch Vergleich mit guten Mustern. Beide Flüssigkeiten wurden in Flaschen aus weifsem Glas gefüllt und dann bei gehöriger Beleuchtung betrachtet. Die Störung, welche diese Methode durch das Dunkelwerden des Petroleums am Licht erlitt, beseitigte man in Amerika dadurch, dafs man Flaschen von so gefärbtem Glas als Muster anwandte, dafs sie leer die Farbe besafsen wie Flaschen aus weifsem Glas, die mit dem Normalpetroleum gefüllt sind. Auch diese Methode ist nicht genau, die Art der Beleuchtung, die Helligkeit des Hintergrundes u. s. w. beeinflussen die beobachtete Färbung. Wilson hat deshalb einen Apparat construirt, der im Wesentlichen aus zwei parallel mit einander aufgestellten, um 45° gegen die Horizontale geneigten Röhren besteht, die unten geschlossen sind durch eine Glasplatte, durch welche mit Hilfe eines Spiegels reflectirtes Licht in die Röhren geworfen werden kann. Das obere Ende der Röhren trägt ein Linsensystem, durch welches man beide Röhren gleichzeitig beobachten kann; das Gesichtsfeld ist aus zwei Hälften zusammengesetzt, deren Färbungen den beiden Röhren entsprechen. Füllt man nun in die eine Röhre das zu prüfende Petroleum, in die andere das Normalmuster, oder ersetzt das zweite Rohr durch eine gefärbte Glasplatte, so kann man leicht die Uebereinstimmung oder Verschiedenheit der Färbungen erkennen.

Grotowsky (2) beobachtete, dafs Petroleum, namentlich aus Amerika stammendes, in directem Sonnenlicht

(1) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 842. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 226.

der Luft ausgesetzt Sauerstoff absorbirt, der in Form von Ozon im Petroleum enthalten ist.

B. Silliman (1) weist darauf hin, wie höchst zweckmäfsig es sei, die *Petroleumnaphtha,* diesen so feuergefährlichen flüchtigsten Antheil des rohen Petroleums, welcher etwa $^1/_8$ von der ganzen gewonnenen Petroleummenge beträgt, auf Gas zu verarbeiten. Nach einem „Rand's Procefs" genannten, von L. D. Gale erfundenen Verfahren erhitzt man Naphtha durch eine Dampfschlange zum Sieden, leitet die Dämpfe durch eine auf Rothgluth erhitzte Retorte und führt die Gase, nachdem sie einen einfachen Kühler passirt haben zur Condensation der weniger flüchtigen Kohlenwasserstoffe, in den Gasbehälter. Das Gas kann für sich mit gewöhnlichen Brennern nicht zur Beleuchtung benutzt werden, es ist zu reich an leuchtenden Kohlenwasserstoffen, man mischt es gewöhnlich mit armem Gas oder mit Luft. Gleiche Volumina Naphthagas und Luft geben ein Gemisch von 25 Kerzen Leuchtkraft. — H. H. Edgerton hat das Gas analysirt. Er untersuchte das Gas aus zwei Fabriken, deren eine in Memphis (Tennessee), deren andere in Fort Mayne, betrieben wird. Edgerton fand folgende Zusammensetzung des Naphthagases : Gasbeleuchtung. Petroleumgas.

| | Memphis-Gas | Fort Mayne-Gas 1. | Fort Mayne-Gas 2. |
|---|---|---|---|
| Elayl | 25·42 | 37·54 | 38·28 |
| Ditetryl | | 18·27 | 17·53 |
| Sumpfgas | 34·16 | 13·98 | 13·98 |
| Methyl | 3·29 | 30·21 | 30·21 |
| Stickstoff | 32·24 | — | — |
| Sauerstoff | 4·89 | — | — |

Stevenson Macadam (2) behandelte in einem Vortrage die *wissenschaftlichen Grundlagen für eine öko-* Steinkohlengas.

(1) Sill. Am. J. [2] **1**, 408. — (2) Am. Chemist [2] **1**, 305.

Steinkohlengas. *nomische Destillation von Gas aus Steinkohlen.* Einen Auszug erlaubt die mit vielen Tabellen unterstützte Abhandlung nicht.

J. Lawr. Smith (1) giebt eine Schilderung der *Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen* nach Berichten über die Pariser Weltausstellung im Jahre 1867.

W. Cleland (2) giebt ein Verfahren an *zur Exhaustion und zum Waschen des Leuchtgases mit Wasserdampf.* Er führt in das Rohr, durch welches das Leuchtgas von den Vorlagen zu den Gasreinigern geführt wird, einen Hochdruckdampfstrahl ein. Dadurch beschleunigt Er den Gang des Gases so, daſs in der Vorlage das nöthige Vacuum erhalten bleibt. Nachher führt Er das mit Wasserdampf gemischte Gas durch einen geeigneten Condensator, in welchem das verdichtete Wasser die in Wasser löslichen Bestandtheile des Gases aufnimmt, so daſs das Gas nachher direct in die Reiniger strömen kann.

Wallace (3) schildert eine praktische Anordnung der Apparate zur *photometrischen und chemischen Untersuchung von Steinkohlengas.*

Gas aus Theer. Bei Gelegenheit der Beschreibung eines von Mc. Cracken (4) construirten Apparats zur Gewinnung von *Gas aus Theer* bemerkt die Redaction des „Journal für Gasbeleuchtung", daſs dieser Apparat gegenüber den früher vorgeschlagenen Retorten nichts Neues biete. Sie hält überhaupt das Bemühen, aus dem Theer der Gasfabriken, also aus einem Theer, der bei hoher Temperatur gebildet ist, Gas zu erzeugen, für zwecklos. Eine Gasfabrik, welche aus ihrem Theer noch mit Vortheil Gas erzeugen könnte, zeigte damit nur, daſs die erste Destillation so mangelhaft vorgenommen sei, daſs eine zweite nothwendig sei, um den Gasbetrag der Kohlen ganz zu gewinnen.

(1) Am. Chemist [2] **2**, 11. — (2) Aus dem Engineer 1871, 289; Dingl. pol. J. **200**, 448. — (3) Chem. News **24**, 37. — (4) Aus Journal f. Gasbeleuchtung 1871, Nr. 8; Dingl. pol. J. **200**, 356.

C. M. Stillwell (1) bestimmt das *spec. Gewicht von Oelen* in der Weise, dafs Er das Gewicht von der Menge Oel, die ein Fläschchen füllt, welches bei 15° C. genau 50 cbcm reines Wasser fafst, durch das Gewicht dieser Wassermenge dividirt. Natürlich mufs dabei auf die Temperatur, bei der das Oel gewogen wird, genau Rücksicht genommen werden; es ist am einfachsten, wenn auch das Oel bei möglichst genau 15° C. abgemessen und gewogen wird. Beobachtet man bei anderen Temperaturen, so mufs der Ausdehnungscoëfficient des Oeles zu einer Correctur benutzt werden. *Der Ausdehnungscoëfficient* der fetten Oele, die Differenz im spec. Gewichte, die einer Temperaturdifferenz von 1° C. entspricht, wurde vom Verf. an reinem Olivenöl bestimmt und Er fand diese Zahl im Mittel = 0·00063. In einer Tabelle stellt Stillwell die von Ihm nach dieser Methode bestimmten spec. Gewichte zusammen. Spec. Gewicht von fetten Oelen.

H. Vohl (2) hat Untersuchungen angestellt, um eine *Methode der Werthbestimmung der Oelsamen* zu finden. Er macht darauf aufmerksam, dafs man bis jetzt die Oelsamen fast ausschliefslich nach ihrem äufseren Ansehen beurtheile und dafs dadurch der Gehalt an dem werthvollsten Bestandtheil, dem Oele, nicht bemessen werden könne. Die Schwankungen im Oelgehalte der Oelsamen sind sehr bedeutend. So gaben 10 Versuche, bei denen aus verschiedenen Sorten der Samen von Brassica praecox das Oel ausgezogen und gewogen wurde, einen Gehalt dieser Körner an Oel von 31·4 bis 41·5 Proc. Br. napus enthielt 32·4 bis 42·6 Proc., Br. campestris 37·9 bis 45.1 Proc. Diese bedeutenden Schwankungen lassen es durchaus wünschenswerth erscheinen, den Werth der Oelsamen zu bestimmen, indem aus einer Durchschnittsprobe der Waare Werthbestimmung von Oelsamen.

(1) Am. Chemist [2] 1, 407. — (2) Dingl. pol. J. 200, 236, 410; Chem. Centr. 1871, 440.

Werthbestimmung von Oelsamen.

das Oel ausgezogen und gewogen wird. Kennt man dann den Preis eines Samens mit mittlerem Oelgehalte, so läſst sich der Werth eines Samens mit geringerem oder höherem Gehalte an Fett leicht berechnen. Vohl hat einen Extractionsapparat construirt, mit dem diese Oelbestimmung leicht durchgeführt werden kann. Das *Oleometer* ist wesentlich so eingerichtet, daſs in einem Kölbchen, welches mit der Extractionsröhre verschlossen ist, Canadol erhitzt wird, dessen Dämpfe durch eine in der Axe der Extractionsröhre befindliche Glasröhre aufsteigen, oberhalb in einer Kühlvorrichtung condensirt werden und durch die ölhaltigen Samen in die Extractionsröhre wieder zurück in das Kölbchen flieſsen. Das in dem Canadol gelöste Fett wird nun durch Destillation von letzterem getrennt und gewogen. Das verwendete Canadol hat am besten ein spec. Gew. 0·66 bis 0·68 und einen Siedepunkt von 50 bis 80° C. (Glasbläser Ph. Goldfinger in Köln liefert den Apparat). Nach dieser Methode hat nun Verf. Versuche mit Samen angestellt, die vorzugsweise zur Oelgewinnung benutzt werden, nämlich mit Lein (Linum usitatissimum), Hanf (Cannabis sativa), Mohn (Papaver somniferum), Wallnuſs (Juglans regia), Mandeln (Amygdalus communis) und Traubenkerne (Vitis vinifera). 100 Th. dieser Samen enthielten an Oel :

| | Lein | Hanf | Mohn | Wallnuſs | Mandeln | Traubenkerne |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Minimum | 25·6666 | 25·1145 | 48·3368 | 48·9876 | 43·3684 | 16·9934 |
| Maximum | 28·1403 | 26·3994 | 50·1223 | 51·4403 | 55·3688 | 19·0231 |
| Mittel | 27·15337 | 25·87533 | 49·40304 | 50·06000 | 52·41652 | 17·95614 |

Das spec. Gewicht der Oele war bei + 15° C. :

| | Lein | Hanf | Mohn | Wallnuſs | Mandeln | Traubenkerne |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0·9347 | 0·9276 | 0·9247 | 0·9264 | 0·9180 | 0·9222 |

Diese Methode giebt genaue Resultate, ist aber sehr zeitraubend. Vohl hat deshalb vorgezogen, das spec. Gewicht des Canadolauszuges zur Bestimmung seines Gehaltes an Oel zu benutzen. Er stellte durch directe Versuche fest, daſs bei dem Mischen von Canadol mit den fetten Oelen

keine solche Volumveränderung stattfindet, dafs dadurch das spec. Gewicht des Gemisches beeinflufst würde. Das spec. Gewicht der Canadollösung wird bei 15° C. bestimmt mit Hülfe eines Aräometers oder eines Pyknometers. 100 g der zerknirschten Samen werden im Oleometer extrahirt und der Auszug nach dem Erkalten in einen hohen Cylinder gegeben, der mit einer Marke versehen ist, bis zu der gefüllt er 100 cbcm fafst. Man spült den Siedkolben mit Canadol nach, füllt den Cylinder bis zur Marke mit Canadol auf und senkt dann das Aräometer ein, nachdem man die Flüssigkeit auf + 15° C. gebracht hat. Verf. hat nun eine Tabelle entworfen, in welcher das spec. Gewicht von Gemischen der Oele aus den obigen Samen mit Canadol angegeben ist. Bestimmt man also das spec. Gewicht eines Canadolauszuges aus einer Samenprobe, so kann man aus der Tabelle ohne Weiteres die Procente Oel ablesen, die der Samen enthält. — Derselbe (1) hat einen Apparat construirt, um mit Hilfe von Canadol Fette im Grofsen aus Cacao, Knochen, Oelsamen u. s. w. zu extrahiren. — Derselbe (2) giebt an, dafs auch von pecuniärer Seite Canadol zum Extrahiren von Fetten dem Schwefelkohlenstoff vorzuziehen sei. 100 l Canadol kosten 16 Thlr. 9³/₅ Sgr., 100 l Schwefelkohlenstoff 25 Thlr. 9 Sgr. Man hat von beiden zum Extrahiren gleiche Volumina nöthig.

Werthbestimmung von Oelsamen.

Beim Kochen des zur Firnifsbereitung bestimmten *Oeles* verfährt C. W. Vincent (3) in folgender Weise. Aus einem Behälter, in welchem das Oel sich klären kann während es durch eine Dampfschlange auf 35° C. erwärmt wird, wird es in einen Kupferkessel gelassen, dessen Boden doppelt ist, so dafs man durch zwischen die Wände einströmenden Dampf das Oel erhitzen kann. Dabei wird

Trocknendes Oel für Firnisse.

(1) Dingl. pol. J. **201**, 165. — (2) Dingl. pol. J. **201**, 171. — (3) Chem. News **23**, 197 u. 207; Monit. scientif. [3] **1**, 805; Dingl. pol. J. **201**, 65; Chem. Centr. 1871, 719.

Trocknendes Oel für Firnisse.

Dampf angewandt, dessen Spannung 35 Pfd. pro Quadratzoll entspricht. Ist die diesem Druck entsprechende Temperatur erreicht, so läfst man in das Oel geprefste Luft eintreten, während das Oel immer möglichst auf der hohen Temperatur erhalten wird. Das Oel wird bald hell, die austretenden Gase werden in die Feuerung geleitet. In den Kessel werden mit dem Oel die Trockenmittel ($^3/_4$ Pfd. pro Centner Oel) eingetragen. Nach etwa vierstündiger Behandlung mit geprefster Luft läfst man das Oel in Behälter, in denen der Ueberschufs der Trockenmittel sich ablagert. Vincent beobachtete, dafs langes Kochen des Oels bei Luftzutritt allein nicht trocknendes Oel liefere, dafs Trockenmittel durchaus zugesetzt werden müfsten. — Um beim Transport eine unangenehme Veränderung der Farbe und anderer Eigenschaften des gekochten Oels zu vermeiden, setzt Vincent auf 4 Th. gekochtes 1 Th. rohes Oel zu.

Sacc (1) veröffentlicht die Resultate von Untersuchungen über das Trocknen der *trocknenden Oele,* durch welche nur die längst bekannten Thatsachen bestätigt werden, dafs das Festwerden dieser Oele von einer Sauerstoffaufnahme bedingt ist, die bei höherer Temperatur schneller eintritt, als bei niederer. — P. Thenard (2) bemerkt dazu, dafs Er beobachtet habe, dafs ein mit Bleiglätte versetztes und dann überkochtes (surcuite) Leinöl einen nicht trocknenden, aber doch den Staub nicht aufnehmenden Firnifs liefere.

(1) Compt. rend. **78**, 1274. — (2) Compt. rend. **78**, 1276.

Armand Müller (1) imprägnirte frisches im Mai gefälltes Eichenholz mit folgenden Lösungen, indem Er jedesmal Holzstücke von etwa 10 cm Länge und 4 cm Durchmesser anwendete : 1) Mit Theer. 2) Mit Gallotin, einem Gemisch von leichten und schweren Theerölen mit 3 bis 4 Proc. Kreosot. 3) Mit Chlorcalcium. 4) Mit Chlorbaryum. 5) Mit Borax und Chlorbaryum. 6) Mit einer 7-procent. Lösung von Natriumphosphat und nach dem Trocknen mit einer 13-procent. Lösung von Chlorbaryum. 7) Eisenvitriol und Wasserglas. 8) Natronseife und Kupfervitriol. 9) Seife und Chloraluminium. 10) Chlorzink. 11) Kupfervitriol. 12) Quecksilberchlorid. Die Hölzer wurden dann in die Erde in der Nähe einer Dunggrube vergraben, nachdem sie vollständig getrocknet waren. Ende Juli wurden die Holzstücke wieder aus dem Boden genommen. Dabei wurden Nr. 6 und 8 noch vollständig erhalten gefunden, bei Nr. 2, 7, 9, 10, 11 und 12 waren geringe Veränderungen eingetreten. Nr. 1 und 5 zeigten schon bedeutende Schimmelbildung. Die übrigen, namentlich Nr. 4, waren vollständig in Fäulnifs übergegangen, wie nicht imprägnirtes Holz. Die Metallseifen eignen sich nach diesen Versuchen vorzüglich zum Conserviren von Holz, sie sind aber im Grofsen zu theuer. Verfasser glaubt, dafs die Imprägnation, wie sie bei Nr. 6 angewandt wurde, in der Praxis sich einbürgern könnte.

Pflanzen- und Thierfaser, Färberei. Conservirung von Holz.

In der österreichischen Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, 1871, Nr. 36, wird die Wichtigkeit der *Imprägnation von Grubenhölzern* (2) besprochen. Nachdem die verschiedenen Imprägnationsmethoden von Boucherie, Bethell und Burnett, von Moll und Robins kritisch mit einander verglichen sind, wird darauf aufmerksam gemacht, dafs Oberst Libert v. Paradis die letzteren Methoden, bei

(1) Chem. Centr. 1871, 590; Dingl. pol. J. 202, 890. — (2) Dingl. pol. J. 202, 174.

denen die Hölzer mit Theerdämpfen behandelt werden, verbesserte. Näheres über Paradis' Methode wird nicht angegeben.

Um *Holzröhren am Reifsen zu hindern* taucht man sie, nach E. Kopp (1), in auf 110 bis 120° C. erwärmtes Paraffin, bis die anfänglich auftretende Entwickelung von Gasen und Dämpfen aufhört. Dann läfst man erkalten und nimmt die Röhren aus dem Bade in dem Momente, wo das Paraffin beginnt zu erstarren. Schliefslich werden die Röhren geputzt und tüchtig gerieben.

Papier. Strohstoff.

F. G. Hahn (2) spricht über die Darstellung und Verwendung von *Strohstoff* in der Papierfabrikation. Das Stroh mufs, um in Papierzeug verwandelt werden zu können, zuerst sorgfältig entkieselt werden; das geschieht durch Kochen desselben mit Natronlauge unter Anwendung von überhitzten Wasserdämpfen. Sodann wird das Stroh sorgfältig ausgewaschen; wenn nicht alles Natriumsilicat entfernt ist, widersteht der Strohstoff später dem Bleichprocefs. Der gewaschene Strohstoff wird darauf in einem von Hahn construirten Apparate zermahlen, von dem überschüssigen Wasser in Abseihekästen befreit, endlich mit Chlorkalk gebleicht. Verf. weist darauf hin, dafs zweckmäfsig Strohstofffabriken in die Nähe von Sodafabriken gelegt würden, um von diesen die Mutterlaugen beziehen zu können, und macht darauf aufmerksam, dafs die Papierfabriken, welche den Strohstoff verarbeiten wollen, nicht zu fern liegen dürfen, weil der Strohstoff in nassem Zustande versandt werden mufs; beim Aufweichen von trockenem Strohstoff sind Knoten im Papier kaum zu vermeiden.

Leimen des Papiers.

E. Chevreul (3) bespricht die alte und neue Methode des *Leimens von Schreibpapier*. Während man früher eine nur oberflächliche Behandlung des Papiers mit Leim und

(1) Monit. scientif. [3] **1**, 405. — (2) Aus dem „Centralblatt für Papierfabrikation"; Dingl. pol. J. **200**, 322. — (3) Compt. rend. **72**, 83.

Alaun vornahm, setzt man jetzt dem Papierbrei eine Harznatronseife zu und fügt zu dem gleichmäfsigen Gemisch Alaun. Um unauslöschliche Schrift auf altem Papier herzustellen, brauchte man eine schwach salzs. Lösung von chinesischer Tusche, bei dem nach neuer Methode geleimten Papiere ist eine alkalische Tusche (Lösung von chinesischem Tusche in verdünnter Natronlauge) vorzuziehen.

Unterscheidung der Gespinnstfasern.

E. Kopp (1) giebt eine kritische Beschreibung der *Methoden zur Unterscheidung und Trennung der verschiedenen Gespinnstfasern* vegetabilischen und animalischen Ursprungs. Nur die Unterscheidung von *Seide* und Wolle möge hier erwähnt werden, welche Verf. auf den Schwefelgehalt der letzteren gründet. Er trägt die (weifse) Probe, die auf *Wolle* zu prüfen ist, in eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge ein. Ist Wolle zugegen, so wird schwarzes Schwefelblei gebildet.

Färberei. Fixirmittel, Beizen.

W. Grüne (2) gewinnt *Albumin aus Fischeiern*, indem Er dieselben möglichst frisch aus den sie umschliefsenden, mit Blutadern durchzogenen Beuteln ausdrückt und durch ein enges Metallsieb treibt. Das flüssige Eiweifs dringt durch die Maschen des Siebes durch. Der auf dem Siebe bleibende Rückstand wird mit Ammoniakwasser (300 Th. Wasser auf 1 Th. Ammoniak) gewaschen und dadurch noch mehr Eiweifs in Lösung gebracht. Die Lösung wird darauf durch Stehenlassen oder Filtriren durch Sand geklärt und endlich in flachen Schalen in gut ventilirten Räumen eingetrocknet. Der Rogen von Seefischen besitzt leichter den unangenehmen Fischgeruch, als der von Süfswasserfischen. Bei der Anwendung von Albumin aus Seefischeiern tritt der Fischgeruch sogar an damit gefärbten Geweben bei feuchter Witterung auf. Je frischer die Eier

(1) Monit. scientif. [3] **1**, 476, 683; Chem. News **24**, 85. — (2) Musterzeitung 1871, Nr. 10; Dingl. pol. J. **201**, 88.

Fixirmittel, Beizen.

verarbeitet werden, um so weniger treten diese Uebelstände hervor.

M. Reimann (1) empfiehlt zum *Beizen der Baumwolle für Anilinfarben Stärke.* Auf 1 Pfd. zu färbenden Stoffes rührt man 1 bis 2 Loth Stärke mit $^1/_4$ Pfd. kaltem Wasser an und giefst den Brei in so viel siedendes Wasser, dafs man in der Flüssigkeit die Baumwolle gut hantiren kann. Auf je 1 Pfd. Stoff fügt man dem Stärkekleister 4 g in Wasser gekochten Leim zu. Der mit dieser Beize geklotzte Stoff nimmt Fuchsin, Violett und Blau leicht auf. Auch ohne Zusatz von Leim ist die Färbung möglich, bei Gegenwart von Leim aber wird sie schöner.

C. Bollé (2) beschreibt das von Ensom und Spence erfundene Verfahren der *Wollwäscherei und Färberei.* Dasselbe unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Verfahren dadurch, dafs man die Wolle von Anfang bis zum Ende der Behandlung in demselben Bottich läfst und die Flüssigkeiten, die zum Waschen und Färben dienen, durch eine Reihe von Bottichen treibt. Die Bewegung der Flüssigkeit und der Wolle in den Bottichen wird durch einen Luftstrom bewirkt.

Schwarzfärben und Beschweren der Seide.

S. Westphal (3) benutzt zum *Schwarzfärben und Beschweren* der Seide folgende Methode. Die gut gewaschene Seide wird zunächst in ein Bad von salpeters. Eisen (Lösung von Eisen in Salpetersäure) gebracht, dann der Luft ausgesetzt und gewaschen. Diese Operation wird zweimal wiederholt. Darauf folgt ein Bad von Blauholzextract, dem Quercitron oder Gelbholzflotte und etwas Kupfervitriol zugesetzt ist. Nach dem Waschen behandelt man die Seide mit Wasser, in welchem etwas Baumölsodaseife gelöst ist. Sodann folgt eine Behandlung mit basisch-essigs. Blei

(1) Färberzeitung 1871, Nr. 48; Dingl. pol. J. **202**, 380; Bull. soc. chim. [2] **16**, 384. — (2) Aus deutscher Industriezeitung 1871, Nr. 29; Dingl. pol. J. **201**, 435. — (3) Musterzeitung 1871, Nr. 17; Dingl. pol. J. **201**, 179.

(20 Pfd. Bleiglätte in 4 bis 5 Pfd. Holzessigsäure und so viel Wasser gelöst, dafs die Lösung bei 32° 44 bis 45° B. zeigt). Schliefslich bringt man die Seide in einen Raum, in dem Schwefelwasserstoff entwickelt wird.

M. Reimann (1) schilderte die Eigenschaften des Indigos, die man benutzen kann zur Herstellung von *Indig-Carmin* und knüpft daran Vorschläge zur Gewinnung des Indig-Carmins im Grofsen. Indigo.

Georg Leuchs (2) hat Untersuchungen ausgeführt über die *Beziehung zwischen dem spec. Gewichte und dem Farbstoffgehalte des Indigo.* Wenn man die Mittelzahlen aus den spec. Gewichten nimmt, die verschiedene Indigosorten von gleichem procentischem Farbstoffgehalte zeigen, so erhält man folgende Zusammenstellung :

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 56·5-56 | Proc. | spec. | Gew. | 1·324 | 46·5 | Proc. | spec. | Gew. | 1·364 |
| 55 | „ | „ | „ | 1·332 | 44 | „ | „ | „ | 1·381 |
| 54·5 | „ | „ | „ | 1·348 | 43 | „ | „ | „ | 1·384 |
| 53 | „ | „ | „ | 1·350 | 40 | „ | „ | „ | 1·412 |
| 52-49·5 | „ | „ | „ | 1·372 | 39 | „ | „ | „ | 1·432 |
| 49 | „ | „ | „ | 1·371 | 37 | „ | „ | „ | 1·437 |
| 48 | „ | „ | „ | 1·372 | 30·5 | „ | „ | „ | 1·455. |
| 47 | „ | „ | „ | 1·351 | | | | | |

Aus dieser Tabelle ergiebt sich, dafs das spec. Gewicht der Indigosorten um so gröfser ist, je geringer der Gehalt an Farbstoff. In genauem Verhältnifs zu dem Procentgehalt stehen die spec. Gewichte nur dann, wenn die Mittelzahl von einer gröfseren Anzahl gleichwerthiger Indigosorten verglichen wird. Bei einzelnen Proben kann das spec. Gewicht gegenüber dem Farbstoffgehalte aufser jedem Verhältnisse stehen. Unter 49 untersuchten Proben hatte die beste 60·5, die schlechteste 24 Proc. Farbstoffgehalt.

(1) Aus Musterzeitung 19, 249, 255; Chem. Centr. 1871, 299. — (2) J. pr. Chem. [2] 4, 349; Chem. Centr. 1871, 822.

Indigo.

Nach einer Mittheilung von E. Kopp (1) stellt Binces *Blaupapier* zum Blauen der Wäsche in folgender Weise her : Die geklärte Lösung von 3 Th. Indigo in 11 Th. concentrirter Schwefeisäure wird mit 20 kg Wasser auf je 1 kg Indigo verdünnt und dann mit 5 kg Kuhhaaren (auf 1 kg Indigo) drei Stunden gekocht. Die gefärbten Kuhhaare werden sodann mit kaltem Wasser gewaschen und darauf mit einer Lösung von 10 kg Potasche oder Soda in 100 l Wasser gekocht. Die erhaltene blaue Lösung wird filtrirt, auf die Hälfte eingedampft und dann sich selbst überlassen. Der obere Theil der Flüssigkeit kann zur Herstellung von blauer Dinte dienen, der untere dickere Theil aber wird mit 60 bis 70 g Glycerin (auf 1 kg Indigo) versetzt und benutzt zum Tränken von nicht geleimtem Papier, das nach dem Trocknen als Blaupapier benutzt werden kann.

Chinesisches Grün.

P. Champion (2) beschreibt die Fabrikation des *chinesischen Grüns* (Lo-Kao). Die in Stücke zerschnittene Rinde von Rhamnus utilis und chlorophorus wird mit Wasser ausgekocht und die geseihte Brühe mit kohlens. Natron (Auszug von der Asche von Oelkuchen) versetzt. In diese Flüssigkeit wird Baumwollenzeug eingelegt und das getränkte braungefärbte Gewebe bei nicht zu hoher Temperatur durch Ausbreiten auf Wiesen der Luft ausgesetzt. Durch die Wirkung der Luft tritt die grüne Farbe auf. Wiederholt werden die Stücke von Baumwollenzeug so behandelt. Ist dadurch eine gröfsere Menge des grünen Farbstoffes auf der Faser gebildet, so wird die Farbe durch kochendes Wasser abgelöst, die Flüssigkeit bis zur Syrupdicke eingedampft, auf Papier an der Luft getrocknet und kommt in den Blättern in den Handel, in denen sich die trockene Masse von dem Papier ablösen

(1) Monit. scientif. [3] 1, 405. — (2) Aus Moniteur de la teinture 1870, 80; Dingl. pol. J. 199, 505.

läfst. — Man verwendet in China das Grün fast nur zur Seidenfärberei. Man weicht dazu das Grün in kaltem Wasser auf, zerreibt es dann sorgfältig, fügt es darauf zu einer schwachen Eisenvitriollösung und setzt dem Gemenge Wasser zu, welches mit einem Samen (Kive-ho) gekocht ist. In das Gemisch taucht man die Seide ein und schlägt die getränkte Faser nachher auf Leinwand. Diese Operation wiederholt man öfter, trocknet schliefslich an der Luft und giebt dem Zeug durch Kalandern Glanz.

Zu der Angabe von Böttger (1), dafs man das von Schönn beobachtete Verhalten von Molybdänsäure zu concentrirter Schwefelsäure in der Weise zum Blaufärben von Seide benutzen könnte, dafs man eine Auflösung von Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure erhitzt bis zum Auftreten von weifsen Dämpfen, dann Alkohol zufügt und die Seide in die entstandene blaue Lösung eintaucht, bemerkt Grothe (2), dafs eine Anwendung von Molybdänsäure zum Blaufärben schon früher von Fr. Keller und von v. Kurrer vorgeschlagen sei, dafs beide als Reductionsmittel Zinnchlorür angewandt hätten. Ferd. Springmühl hat aufs Neue Färbeversuche in dieser Richtung angestellt, aber ohne günstigen Erfolg. Molybdänblau.

Harry N. Draper (3) giebt eine übersichtliche Schilderung der *Theerfarbenindustrie*. Theerfarben.

E. Waller (4) stellte in einer Tabelle die chemischen Bezeichnungen, die Handelsnamen und wo es möglich war die chemischen Formeln *der aus dem Steinkohlentheer gewonnenen Farben zusammen*.

H. Rheineck (5) hat einen Apparat construirt, der als *Lactometer* und *Colorimeter* benutzt werden kann. Derselbe besteht aus zwei starken eben geschliffenen Glas- Colorimeter.

(1) Böttger's pol. Notizblatt 1871, Nr. 10; Dingl. pol. J. **201**, 82. — (2) Musterzeitung 1871, Nr. 39; Dingl. pol. J. **202**, 192. — (3) Chem. News **23**, 296, 307; **24**, 5. — (4) Am. Chemist [2] **2**, 91. — (5) Dingl. pol. J. **201**, 433.

platten, welche so übereinander fest gestellt werden können durch Schrauben, dafs sie einen sehr kleinen Winkel mit einander bilden. Die untere horizontalliegende Platte trägt auf der Rückseite eine Scala. Wird nun zwischen die beiden Platten die Flüssigkeit gebracht, so hat man in der durch die obere Platte sichtbaren Anzahl von Scalentheilstrichen ein Mafs für die Durchsichtigkeit, resp. für die Farbenintensität der Lösung.

Anilinfarben. H. Bock Binko (1) theilt mit, dafs schon 1816 Joh. Nep. Jassnüger, geboren in Puchow im Trentschiner District in Ungarn und 1802 bis 1827 Professor der Chemie an der Theresia-Ritter-Academie in Wien, eine Methode erfunden hätte, um aus Kohle und Torf Farben zu erzeugen, die den Anilinfarben ähnlich, vielleicht mit diesen identisch gewesen seien.

Leukanilin. O. Follenius (2) stellt *Leukanilin* dar, indem Er eine Lösung von Rosanilin mit Zinkpulver kocht bis zur vollständigen Entfärbung. Aus der filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Leukanilin aus, die durch Auflösen in Alkohol und Fällen aus dieser Lösung durch Wasser gereinigt werden können. Follenius suchte das Acetat und das Oxalat vom Leukanilin zu gewinnen. Beim Auflösen des farblosen Leukanilins in Essigsäure entsteht sofort eine rothe Lösung (Bildung von Rosanilin?), welche beim Verdampfen unter Abgabe von Essigsäure eine braune Masse hinterläfst, die beim Befeuchten mit Salzsäure grün wird und sich dann mit rother Farbe in Wasser löst. Vermischt man die alkoholischen Lösungen von Leukanilin und von Oxalsäure, so bekommt man das Oxalat in Form eines Niederschlages, der in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht löslich ist, aber schwer krystallisirt. Das Leukanilinoxalat färbt sich nach einiger Zeit roth. Bei der trockenen Destillation lie-

(1) Chem. News **23**, 52. — (2) Monit. scientif. [3] **1**, 678.

fert dieses Salz ein Oel, welches in Alkalien löslich ist und einen Geruch besitzt, der gleichzeitig an Kreosot und an Bittermandelöl erinnert.

Derselbe (1) untersuchte den als *Cerise* im Handel gehenden, aus den Rückständen der Fuchsinbereitung gewonnenen Farbstoff und fand, dafs derselbe wesentlich aus unreinem Rosanilin besteht, welches zum Theil frei, zum Theil in Form von Chlorhydrat darin enthalten ist.

Jodgrün.

F. Springmühl (2) giebt an, man solle Alpaca mit *Jodgrün* in der Weise färben, dafs man zu einem Bade von Jodgrün Ammoniak, Schwefelsäure und Natronwasserglas zufügt, den darin behandelten Stoff durch eine heifse Tanninlösung zieht, wieder in das Farbbad bringt und schliefslich in einem ziemlich stark essigs. Bade avivirt.

Eine spätere Mittheilung (3) erklärt die Methode von Springmühl für unrationell. Der nicht genannte Verfasser färbt einfach, indem Er Alpaca mit Galläpfelabsud oder Tanninlösung gallirt und den Stoff dann in ein Bad von Jodgrün bringt, dem etwas Ammoniak zugesetzt wurde. Aus dem Färbebade kommt der Stoff schliefslich in ein schwefels. Bad, dem man, wenn die Färbung mit Jodgrün zu blau ausfiel, etwas Pikrinsäure zusetzt.

Amaranthfärben von Wolle.

Zum *Amaranthfärben* von Wollentuch schlägt C. L. Pfundheller (4) für Färbereien, in denen türkische Fabrikate mit Cochenille gefärbt werden, folgende Verwendung von Fuchsin vor. Auf 20 Pfd. Tuch werden $3^{1}/_{2}$ Loth Diamantfuchsin und 1 Pfd. Glycerin kochend gelöst. Die Lösung setzt man der Flotte zu, fügt noch 16 Loth Pikrinsäure und 8 Loth krystallisirte Soda zu, erhitzt 15 Minuten lang zum Sieden und schöpft die dabei sich abscheidenden fetten schwarzen Massen ab. Die in der Flotte gefärbten Tuche wäscht man nicht, sondern trocknet sie direct.

(1) Monit. scientif. [3] **1**, 680. — (2) Dingl. pol. J. **201**, 374. — (3) Dingl. pol. J. **202**, 193. — (4) Dingl. pol. J. **201**, 179.

Anilinschwarz.

C. Hartmann (1) hat verschiedene für die Darstellung von *Anilinschwarz* geeignete Aniline untersucht, um die für die Herstellung des Schwarz nöthigen Bestandtheile des käuflichen Anilins zu erkennen. Aus Seinen Untersuchungen ergaben sich folgende Resultate : Reines Anilinöl (Coupier), so wie alle zwischen 180 bis 185° C. siedende Aniline gaben ein brillantes Schwarz, Pseudotoluidin und die zwischen 185 und 192° C. siedenden Antheile des käuflichen Anilins gaben ein bläuliches Schwarz. Gewöhnliches Toluidin (Coupier) und die über 192° C. siedenden Aniline gaben braune Mifsfarben. Aniline, welche das spec. Gewicht 2 bis 3·5° B. besitzen, liefern gutes Schwarz. Ist das spec. Gewicht gröfser als 3·5 B., so enthält das Anilin noch Nitrobenzol, ist das spec. Gewicht kleiner, so ist das Anilin reich an höher siedenden Homologen des Anilins. Um ein Anilin auf seine Fähigkeit Schwarz zu liefern zu prüfen, soll man nach dem Verf. bestimmen, wie viel von dem Anilin zwischen 180 und 190° C. übergeht. Oder man macht Mischungen von Anilin, wie sie zu Schwarz vorgeschrieben sind und wendet dabei das zur Erzeugung eines guten Schwarz zulässige Minimum des Anilins an. Je mehr man dabei von einem käuflichen Anilin gebraucht, um so schlechter ist es. Hartmann wendet zur Darstellung von Anilinschwarz folgende Mischung an : 7 l Verdickung, 500 g Kaliumchlorat, 500 g Salmiak, 500 g schwefels. Kupfer in Teigform, 650 g Anilin und 750 g Weinsäure. Nach dem Druck hängt man 48 Stunden in das auf 35 bis 40° C. erwärmte Oxydationslocal und macht schliefslich mit Krystallsoda fertig.

Armand Müller (2) stellt ein einfach durch Albumin auf der Faser zu befestigendes *Anilinschwarz* in fol-

(1) Musterzeitung 1871, Nr. 33; Dingl. pol. J. **202**, 389; Bull. soc. chim. [2] **16**, 382. — (2) Chem. Centr. 1871, 288; Dingl. pol. J. **201**, 368.

gender Weise her : 20 g chlors. Kali, 40 g Kupfervitriol, 16 g Chlorammonium und 40 g salzs. Anilin werden in 500 cbcm Wasser gelöst und die Lösung auf 60° C. erwärmt. Unter Entwickelung von die Respirationsorgane stark angreifenden Dämpfen färbt sich die Mischung schwarz und nimmt teigartige Consistenz an. Nach einigen Tagen wird die Masse mit Wasser gewaschen, dem man bei der letzten Waschung, um einen bläulichen Ton hervorzubringen, etwas Wasserblau (20 g Wasserblau auf 1 l Wasser) zusetzt. Mit 50 Proc. Trockengehalt wird die schwarze Masse in die Druckerei geliefert. — Ganz trocken besitzt die schwarze Farbe die Zusammensetzung $\Theta_{24}H_{14}N_2\Theta_{22}$. — Mit Gummilösung abgerieben giebt die Farbe einen vorzüglichen Ersatz für die chinesische Tusche.

Ferd. Springmühl (1) empfiehlt Gemische von klaren Harzlösungen oder Collodium mit den weingeistigen Lösungen von Anilinfarben zum Färben von Glas, Glimmer, Papier u. s. w. Färben von Papier u. s. w. mit Anilinfarben.

A. Ford (2) färbt *Kautschuk*, *Gutta-Percha*, *Harze* u. s. w. mit Anilinfarben, indem Er Gegenstände aus diesem Material mit der wässerigen Lösung der Farben auf 150° C. erwärmt. Zweckmäfsig ist es, die zu färbenden Körper vorher mehrere Stunden in Wasser zu tauchen, oder auch mit Spiritus, Aether, Benzol einzureiben.

Rudel (3) benutzt Anilinfarben zum *Färben von Papier,* indem Er die wässerige Lösung der Anilinfarben mit Stärke und China-Clay kocht und das Gemisch dem Papierstoff zusetzt. Die Anilinfarben löst er in Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure auf. — Verfasser hält die Verwendung von Jod-Violett zur Hebung der Weifse des Papieres für sehr geeignet, ebenso ist Fuchsin,

(1) Musterzeit. 1871, Nr. 15 u. 41; Dingl. pol. J. **200**, 224; **202**, 382; Bull. soc. chim. [2] **16**, 384. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 585; Dingl. pol. J. **201**, 180. — (3) Aus Centralblatt f. Papierfabrikation in Dingl. pol. J. **201**, 180.

Färben von Papier u. s. w. mit Anilinfarben.

Anilinblau, Havanna- und Rothbraun sehr gut zu verwerthen, dagegen die gelben Farben und Corallin bewährten sich in der Papierfärberei nicht.

H. Vohl (1) macht darauf aufmerksam, daſs roth und rosa gefärbtes Briefpapier häufig mit Fuchsinrückständen gefärbt und dadurch *arsenhaltig* sei.

Abziehen von Anilinfarben von Geweben.

M. Reimann (2) bespricht die Methoden, die man anwenden kann, um von gefärbten Stoffen die *Anilinfarben zu entfernen.* Durch Chlor lassen sich diese Farben auf Baumwolle leicht zerstören. 90-procentiger Spiritus entzieht die Anilinfarben der Wolle und Seide. Sehr gut gelingt aber die Entfärbung der Stoffe, wenn man reducirende Salze, wie Zinnchlorür oder Cyankalium, auf dieselben einwirken läſst.

Werthbestimmung der Anilinfarben.

Arm. Müller (3) giebt eine neue *Methode für die Werthbestimmung der Anilinfarbstoffe.* Er benutzt dazu die Färbung einer Collodiumschicht durch den Farbstoff. Das benutzte Collodium wird bereitet durch Auflösen von 12 g Schieſsbaumwolle in 600 cbcm Aether und 350 cbcm Weingeist von 96° Tr. (spec. Gew. 0·8156). Damit die Collodiumhaut immer in gleicher Weise hergestellt wird, gieſst Er das Collodium auf den oberen Rand einer reinen klaren Glasplatte, während diese auf einer Holzunterlage liegt, die um 60° gegen die Horizontalebene geneigt ist. Soll nun z. B. ein käufliches Fuchsin auf seinen Gehalt an Farbstoff geprüft werden, so geht man aus von einer Fuchsinsorte, die ganz den gestellten Anforderungen entspricht. Von diesem Normalfuchsin wiegt man 0·2 g ab, löst sie in 100 cbcm Collodium und gieſst die Lösung auf eine Glastafel. Von der zu prüfenden Fuchsinsorte nimmt man auch genau 0·2 g, löst diese in 50 cbcm Collodium und erzeugt mit einem Tropfen der Lösung einen gefärb-

(1) Dingl. pol. J. **200**, 498. — (2) Färberzeitung 1871, Nr. 24 u. 25; Dingl. pol. J. **201**, 61. — (3) Dingl. pol. J. **202**, 458; Färberzeitung 1871, Nr. 38 bis 46.

ten Fleck auf einer Glasplatte. Ist dieser noch dunkler gefärbt als die Normalplatte, so fügt man zu der Lösung noch so viel Collodium, bis ein Fleck auf einer Glasplatte in seiner *Intensität* genau mit der Normalfärbung übereinstimmt. Aus der auf 0·2 g des zu untersuchenden Fuchsins nöthigen Menge Collodium kann man dann den Reichthum an Farbe berechnen. Ebenso lassen sich Violett, Blau, Grün, Phosphin, Vesuvin, Nigros, Anilinbraun, Rotheïn, Corallin, Safranin, Coquelicot, African Red untersuchen; Pikrinsäure und Martiusgelb lassen sich in der angedeuteten Weise nicht prüfen, weil sie zu leicht krystallisiren. Um die *Nuance* einer Anilinfarbe zu werthen, stellt man sich Lösungen von je 0·2 g reinen Fuchsins, Violetts, Blaus u. s. w. in je 100 cbcm Collodium her. Löst man nun die zu prüfende Farbe in demselben Verhältnifs in Collodium (0·2 g in 100 cbcm) und erzeugt mit der Lösung einen Fleck auf einer Glasplatte, so kann man durch Vermischen der Normallösungen ein Gemenge der reinen Farben herstellen, das dem zu untersuchenden Farbstoff gleich kommt. In der Anzahl von Kubikcentimeter, die man von den einzelnen Normalfarben braucht, hat man dann ein Mafs für die Nuance der zu prüfenden Farbe. Werthbestimmung der Anilinfarben.

Nach einer Mittheilung von E. Kopp (1) bringt die Firma Knosp in Stuttgart zwei neue Farben in den Handel. Die eine, *Palatin-Orange* genannt, ist bestimmt den Curcumafarbstoff, die andere mit der Bezeichnung *Indulin* hat die Aufgabe den Indigo in der Wollfärberei zu ersetzen. Das Palatinorange ist wahrscheinlich ein Anilinderivat. Palatin-Orange, Indulin.

J. Brönner und H. Gutzkow (2) gewinnen *Anthracen* aus dem Steinkohlentheerpech durch Destillation des letzteren aus einer Gasretorte unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf; Sie leiten die Dämpfe durch Anthracenfarben. Künstliches Alizarin.

(1) Monit. scientif. [3] 1, 482. — (2) Dingl. pol. J. 201, 545.

Künstliches Alizarin.

ein kurzes aufsteigendes Rohr in ein Zwischengefäfs, in dem das Anthracen sich verdichtet, die nicht condensirten Gase werden in Gasbehälter geführt oder direct zur Heizung benutzt. Das Anthracen wird dann auf *Farben* verarbeitet, indem es zunächst durch Behandlung mit Salpetersäure (1·3 bis 1·5 spec. Gew.) oxydirt wird; das Oxydationsproduct wird nach dem Waschen mit Wasser in Schwefelsäure gelöst und in die warme Lösung salpeters. Quecksilber eingetragen. Nachdem die Farbstoffe sich gebildet haben, werden sie durch Wasser oder Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Alaunlösung, Alkalilaugen in Lösung gebracht und aus diesen durch Verdampfen oder Zusatz von Säuren gefällt. Auch andere Oxydationsmittel werden benutzt zur Oxydation des Anthracens, wie Kaliumdichromat und Schwefelsäure, Eisessig u. s. w. Je nach der Art und Menge der Oxydationsmittel erhält man gelbe oder rothe Farbstoffe. — Nach einem späteren Patent erhitzen die Verf. das durch irgend einen Oxydationsprocefs aus dem Anthracen erhaltene Oxanthracen mit concentrirter Kali- oder Natronlauge auf 200 bis 250° C. Nach der Beendigung der Reaction wird mit Wasser verdünnt und mit Säuren der gebildete Farbstoff gefällt.

G. Auerbach (1) gewinnt reines *Alizarin,* indem Er rohes Alizarin in Natronlauge auflöst und in die Lösung Kohlensäure anhaltend einleitet. Es entsteht dann ein Niederschlag, welcher Natriumdicarbonat, Alizarin und alizarins. Natrium enthält, während die Wände des Gefäfses sich mit gelben Krusten von Alizarin bedecken. Der Niederschlag, wiederholt mit Wasser gewaschen, giebt durch Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure schöne orangerothe Flocken, die sich in Natronlauge mit blauer Farbe vollständig lösen. Aus dem Filtrat von dem durch Kohlensäure entstandenen Niederschlage erhält man durch Zusatz von Säuren ein unreines, in Natronlauge nicht völlig lösliches Alizarin.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 979.

P. Alfraise (1) kommt in einer langen Abhandlung über die *Geschichte des künstlichen Alizarins* zu dem Schlufs, dafs das aus Anthracen dargestellte Alizarin nicht übereinstimmt mit dem aus Krapp gewonnenen Farbstoff. Letzterer liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure allein Phtalsäure, während das künstliche Alizarin bei gleicher Behandlung hauptsächlich eine bitter schmeckende Nitrosäure (Dinitrophenylsäure ?) liefert. Verf. schlägt deshalb für das künstliche Alizarin den Namen *Alizapurin* vor. Künstliches Alizarin.

H. Grothe (2) giebt in einer Abhandlung Recepte *für Druckfarben mit künstlichem Alizarin*, die einen Auszug nicht gestatten.

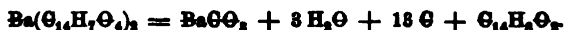
C. Lieberman (3) untersuchte ein beim Schmelzen der Anthrachinonsulfosäure mit Kali *neben Alizarin entstehendes Nebenproduct*. Dasselbe bildet sich in gröfserer Menge, wenn die Wirkung des Kali's durch Zusatz von Kochsalz oder Kreide gemäfsigt wird, findet sich aber in kleinen Quantitäten in jedem künstlichen Alizarin. Von letzterem läfst es sich leicht trennen durch seine Löslichkeit in Barytwasser. Aus der rothbraunen Lösung wird die Verbindung durch Salzsäure in Form einer gelben Gallerte gefällt. Die Substanz sublimirt in gelben Flocken und Blättchen, die aus Eisessig leicht in gelben Nadeln krystallisiren. In Alkalien löst sich die Verbindung mit rothbrauner Farbe; von Beizen wird diese Farbe nicht angenommen, mit Bleizucker aber giebt sie einen hellgelben Niederschlag. Verf. untersuchte ein solches, ihm von Caro zugestelltes Präparat. Es hat die chemische Zusammensetzung : $\mathrm{C_{14}H_7}\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{O_2}}{\mathrm{OH}}$. Beim Schmelzen mit Kali geht dieses Monooxyanthrachinon in Alizarin über nach der Gleichung :

(1) Monit. scientif. [3] 1, 291 ; Chem. News 23, 276. — (2) Dingl. pol. J. 202, 88 ; Bull. soc. chim. [2] 16, 381. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 108 ; Dingl. pol. J. 199, 414 ; Bull. soc. chim. [2] 15, 315.

Künstliches Alizarin.

$C_{14}H_7{O_2 \atop OH} + O = C_{14}H_6{O_2 \atop (OH)_2}$. Die Entstehung dieser Verbindung hat Verf. noch nicht erklären können.

Fred. Reverdin (1) beobachtete, dafs beim Sublimiren eines *künstlichen Alizarins* neben den rothen Nadeln von Alizarin orangegelbe und gelbe vorkommen. Diese hellen Nadeln lösen sich nicht in Natronlauge, sind schwer löslich in Alkohol und werden durch Wasser aus der alkoholischen Lösung nicht gefällt. Zu einer näheren Untersuchung fehlte noch Material. — Das Ausziehen von Monooxyanthrachinon aus dem künstlichen Alizarin geschieht zweckmäfsiger mit Kalkmilch, als mit Barytwasser, wie Liebermann vorschlug. Alizarins. Baryum ist nämlich in Wasser nicht ganz unlöslich, während bei Anwendung von Kalkmilch eine von Alizarin ganz freie Lösung erhalten wird. — *Alizarins. Baryum*, eine violett gefärbte Masse von Metallglanz, zerfällt bei der trockenen Destillation ohne Theerbildung nach der Gleichung :



$$Ba(C_{14}H_7O_4)_2 = BaCO_3 + 3\,H_2O + 13\,C + C_{14}H_8O_2.$$

Dagegen liefern die Kalk- und Barytverbindungen des *Purpurins* bei gleicher Behandlung kein Anthrachinon, sondern ein gelbbraunes Oel, das erst nach einiger Zeit erstarrt. Deshalb hält Verf. die für das Purpurin vorgeschlagene Constitutionsformel $C_{14}H_5{O_2 \atop (OH)_3}$ nicht für richtig. Gegen diese Formel spricht auch der Umstand, dafs sich bei der Erzeugung des künstlichen Alizarins niemals Purpurin bildet.

Verarbeitung der Abwässer von Krappfärbereien.

Die bei der Gewinnung von Garancin nach dem Kochen des Krapppulvers mit verdünnter Schwefelsäure abfallenden schwefels. Waschwässer verarbeitet Pernod (2) auf *Oxal-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 978; Monit. scientif. [3] 1, 679. — (2) Aus Bull. de la soc. industr. de Mulhouse 40, 414; Dingl. pol. J. 200, 315.

Verarbeitung der Abwässer von Krappfärbereien.

*säure und Farbstoffe.* Er neutralisirt die Flüssigkeit in grofsen Bassins mit Kalkhydrat. Wenn der entstandene Niederschlag sich abgelagert hat, kann man die Wässer in den Flufs leiten ohne schädliche Wirkung auf das Flufswasser. Der Niederschlag wird darauf mit viel Wasser, dem etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt ist, gewaschen und so von dem überschüssigen Kalk befreit. Der dann auf einem Filter gesammelte Niederschlag wird mit Schwefelsäure zersetzt, um die Oxalsäure frei zu machen. Die Lösung wird in Bleipfannen eingedampft und liefert Krystalle von Oxalsäure. Der Rückstand, wesentlich aus Gyps und wenig Farbstoff bestehend, wird mit heifsem Wasser von der gröfsten Menge des Gypses befreit; es bleibt die kleine Menge von Farbstoff in Form eines Breies übrig, der beim Färben sehr reine Nuancen liefert.

Armand Müller (1) bespricht die *Wiedergewinnung von Weinsäure und Oxalsäure aus den Aetzküpen der Türkischroth-Färbereien.* Eine gute Aetzung des weifsen Grundes der Gewebe findet nur statt, wenn eine gewisse Menge freien Kalks neben dem Chlorkalk in der Aetzküpe enthalten ist. Der Niederschlag, der sich in den Küpen ansammelt, enthält deshalb immer nicht unbedeutende Mengen von Kalkhydrat und von Calciumcarbonat. Durch längere Benutzung der Flüssigkeit wird das Kalkhydrat allmälig an die Säuren gebunden, mit denen die Gewebe beim Drucken behandelt waren. Aus einer Küpe wurde der Niederschlag zum Theil herausgenommen, nachdem sie fünf Tage gedient hatte, und verglichen mit dem Niederschlage, der sich nach Benutzung der Küpe während zwei Wochen gebildet hatte. Im ersteren waren 16·51 Proc. Weinsäure und 3·77 Proc. Oxalsäure in Form von Calciumsalzen enthalten neben 59·61 Proc. Kalkhydrat, während

(1) Chem. Centr. 1871, 134; Dingl. pol. J. 200, 227.

Verarbeitung der Abwässer von Krappfärbereien.

im zweiten 32·12 Proc. Weinsäure und 7·42 Proc. Oxalsäure als Kalksalze neben 23·35 Proc. Kalkhydrat vorkamen, ja in einem Falle hatte Verfasser ein solches Gemisch zu verarbeiten, in dem 37·13 Proc. Weinsäure und 9·70 Proc. Oxalsäure in der Form von Kalksalzen und nur 11·9 Proc. Kalkhydrat enthalten war. — Diese Niederschläge verarbeitet Müller so, dafs Er sie zuerst durch Waschen mit Wasser von löslichen Salzen befreit und dann mit Schwefelsäure zersetzt. 100 kg Niederschlag wurden mit 50 l Wasser gemischt, dann die nöthige (durch einen Vorversuch bestimmte) Menge von Schwefelsäure zugefügt und schliefslich das Gemisch durch eingeleiteten Dampf zum Sieden erhitzt. Etwaiger Ueberschufs von Schwefelsäure wird durch Baryumtartrat beseitigt. Die so erhaltene Lösung der Säuren besitzt ein spec. Gew. von 20 bis 26$^0$ B. und kann direct in der Färberei wieder benutzt werden; durch Eindampfen und fractionirte Krystallisation können die beiden Säuren auch von einander getrennt werden. — Sehr zweckmäfsig ist es, zum Aetzen das Natriumhypochlorit zu benutzen. Chlorkalklösung wird durch Zusatz von Soda zersetzt. Bei Verwendung der geklärten Lösung entstehen die Natriumsalze der organischen Säuren. Fügt man nachher wieder eine Lösung von Chlorkalk zu, so werden die organischen Säuren als Kalksalze gefällt und die Lösung ist wieder zum Aetzen bereit. Die gefällten Kalksalze erhält man in dieser Weise rein von Kalkhydrat, so dafs man weniger Schwefelsäure zu ihrer Zersetzung bedarf.

Aurin, Corallin.

R. S. Dale und C. Schorlemmer (1) untersuchten das von Kolbe und Schmitt (2) zuerst durch Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Phenol dargestellte *Aurin* oder *gelbe Corallin*. Die im Handel vorkommenden

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 574, 971; Zeitschr. Chem. 1871, 575; Chem. News 24, 232; Bull. soc. chim. [2] 16, 374. — (2) Jahresber. f. 1861, 711.

Farbstoffe sind Gemische verschiedener Körper. Aus starker Essigsäure krystallisirt der reine Farbstoff in diamantglänzenden chromrothen oder in dunkelrothen Nadeln mit stahlblauem Flächenschimmer. Um diesen reinen Farbstoff zu erhalten versetzt man eine weingeistige Lösung von rohem Aurin mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak. Es entsteht dann eine in Weingeist unlösliche Verbindung von Aurin mit Ammoniak, die filtrirt, mit Weingeist gewaschen und an die Luft gebracht oder mit Essigsäure behandelt das Ammoniak verliert. — Aus heifser concentrirter Salzsäure krystallisirt das Aurin in haarförmigen rothen Nadeln, welche bei 110° getrocknet noch Salzsäure enthalten. Ebenso fällt Salzsäure aus einer Lösung von Aurin in Natronlauge Aurin mit einem Salzsäuregehalte aus. Aus weingeistiger Lösung krystallisirt das Aurin in mattrothen Nadeln mit grünem Flächenreflex. Bei 110° verlieren diese Krystalle allen Weingeist, aber erst bei 140 bis 180° das Wasser. Bei 200° getrocknet (H. Fresenius giebt an, die Krystalle schmelzen bei 156°) gab das nicht geschmolzene Präparat Zahlen bei der Analyse, die der Formel $C_{20}H_{14}O_3$ entsprechen. Ist diese Formel richtig, so könnte man sich die Entstehung durch folgende Gleichung veranschaulichen :

Aurin, Corallin.



$$3\,C_6H_6O + C_2O_3 = C_{20}H_{14}O_3 + 2\,H_2O.$$

Bei 110° getrocknet hat das Aurin die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_3 + H_2O$. Durch Reduction des Aurins in alkalischer Lösung bekommt man bekanntlich eine farblose Verbindung. Dieses *Leukaurin* entsteht aber am reinsten, wenn man auf eine Lösung von Aurin in starker Essigsäure Zinkstaub einwirken läfst. Das so erhaltene Leukaurin besitzt aus Essigsäure umkrystallisirt die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_3$, vielleicht identisch mit der von Caro und Wanklyn durch Wirkung von salpetriger Säure auf Rosanilin dargestellten Verbindung. Aurin verbindet sich mit schwefliger Säure zu einer rothen, mit sauren Alkali-

Aurin, Corallin. sulfiten zu farblosen Verbindungen, deren Untersuchung über die Molekulargröfse des Aurins Aufschlufs geben wird. Aurin mit weingeistigem Ammoniak auf 140° erwärmt giebt rothes Corallin.

Rosolsäure. H. Fresenius (1) hat ebenfalls die von Ihm als *Rosolsäure* bezeichnete Verbindung studirt, die man nach Kolbe-Schmitt durch Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Phenol erhält. Ihm gelang es, die Verbindung rein zu erhalten durch Bereitung des Magnesiasalzes, Lösen in heifsem Wasser, Fällen mit Salmiak, Wiederholung dieser Behandlung, bis in der wässerigen Lösung des Magnesiasalzes eine alkalische Lösung von Ferridcyankalium keine dunklere Färbung hervorbrachte, endlich Zersetzen dieses Magnesiasalzes durch Salzsäure und Krystallisiren des Niederschlages aus Alkohol oder Eisessig. Die rothen grünschillernden Krystalle schmelzen bei 156° zu einer cantharidenfarbigen Masse, aber noch bei höherer Temperatur verliert die Verbindung Wasser. — Durch Schmelzen mit Kali verwandelt sich die Rosolsäure in eine harzartige Masse, die sich bei Behandlung mit Schwefelsäure in eine flockige und eine harzige Masse zerlegt. Aether und Alkalien lösen beide Substanzen. Eine alkalische Lösung von Ferridcyankalium bewirkt in der alkalischen Lösung der Zersetzungsproducte Rückbildung von Rosolsäure. — Eisen und Essigsäure veranlassen die Bildung von *Leukorosolsäure*. — Concentrirte Salpetersäure liefert Nitroproducte, unter denen sich eines durch Krystallisation auszeichnet. — Bei der Destillation der Rosolsäure mit Zinkstaub scheint sich Diphenyl zu bilden, jedoch ist dieses nicht das einzige Zersetzungsproduct.

Cochenille. Um über die Constitution des *Cochenillefarbstoffes* Aufschlufs zu erhalten, untersuchten C. Liebermann und

(1) J. pr. Chem. [2] 8, 477; Bull. soc. chim. [2] 18, 375.

W. A. van Dorp (1) das am besten bekannte Zersetzungsproduct dieses Farbstoffes, die von Warren de la Rue beschriebene *Nitrococcussäure*. Sie fanden, dafs man zu ihrer Darstellung nicht von dem reinen Farbstoff, sondern von dem käuflichen Cochenillecarmin ausgehen könnte. Trägt man diesen in kochende Salpetersäure (1·37 spec. Gew.) ein, erwärmt, bis die Entwickelung von rothen Dämpfen aufhört, so bekommt man durch Eindampfen einen Krystallbrei, aus dem man durch Umkrystallisiren aus salpetersäurehaltigem Wasser die Nitrococcussäure von der Oxalsäure trennen kann. — Die Nitrococcussäure liefert mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 180° erwärmt unter Entwickelung von Kohlensäure ein zu Krystallen erstarrendes Oel, welches beim Umkrystallisiren aus Wasser eine neue Säure in langen gelben Nadeln liefert, die als Trinitrokresol erkannt wurde ($C_7H_4(NO_2)_3OH$). Dieselbe Substanz bildet sich beim Erhitzen der Nitrococcussäure mit rauchender Salzsäure auf 180°. Die Reaction verläuft nach der Gleichung : Cochenille.



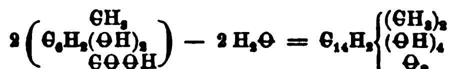
$$C_8H_5(NO_2)_3O_3 = C_7H_4(NO_2)_3OH + CO_2.$$

Es ist also nachgewiesen, dafs die Nitrococcussäure zu betrachten ist als Trinitrokresotinsäure, der Cochenillefarbstoff mufs also mit Methylgruppen versehene Benzolreste enthalten. — Um nun den Theil des Carminmoleküls zu isoliren, welcher zur Bildung der Nitrococcussäure Veranlassung giebt, versuchten die Verfasser die Spaltung des Farbstoffes mit Schwefelsäure. In concentrirter Schwefelsäure gelöster Cochenillecarmin färbt sich bei 120° violett unter Entwickelung von $CO_2$ und $SO_2$. Nachdem das Gemisch einige Zeit auf 140 bis 150° erwärmt war, wurde es in Wasser gegossen und der dadurch in braunen Flocken

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 655; Chem. News **24**, 172; Bull. soc. chim. [2] **16**, 376; ausführl. Ann. Chem. Pharm. **162**, 97.

Cochenille.

abgeschiedene Körper aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen, theilweise sublimirbaren gelbrothen Nadeln haben die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_6$; die Verfasser nennen den Farbstoff *Ruficoccin.* Sie geben ihm die Constitutionsformel $C_{14}H_8\begin{cases}(CH_3)_2\\(OH)_4\\O_2\end{cases}$ und veranschaulichen seine Entstehung aus der beim Nitriren die Bildung von Nitrococcussäure veranlassenden Substanz durch die Gleichung :



$$2\left(C_6H_2(OH)_2\begin{matrix}CH_3\\ \\COOH\end{matrix}\right) - 2\,H_2O = C_{14}H_8\begin{cases}(CH_3)_2\\(OH)_4\\O_2\end{cases}$$

Durch Behandlung des Farbstoffes mit Zinkstaub erhielten Sie einen Kohlenwasserstoff, der dem Anthracen ähnlich ist, mit Pikrinsäure eine rothe Verbindung bildet, aber bei 190° schmilzt.

---

Photographie. Gefäfse für Silberlösungen.

J. Spiller (1) beobachtete, dafs Metallgefäfse, welche mit einer Nickelschicht überzogen sind, Silbernitrat nicht zersetzen und schlägt derartige Gefäfse vor zum Aufbewahren der Silberlösungen bei Photographen.

Zersetzung von Photographieen.

J. Spiller (2) hat Beobachtungen mitgetheilt über die Zerstörung der Photographieen durch die in der Pappe enthaltenen unterschwefligsauren Salze, welche von deren Verwendung als Antichlor herrühren.

Collodium.

E. Zettnow (3) suchte durch eine Reihe von Versuchen festzustellen, auf welche Weise man eine nitrirte Cellulose herstellen könnte, die immer ein gleich gutes Collodium liefere. Er befolgte die Vorschrift von Liesegang und richtete Seine Aufmerksamkeit auf *Col-*

(1) Chem. News **24**, 174; Pharm. J. Trans. [3] **2**, 368. — (2) Monit. scientif. [3] **1**, 124. — (3) Pogg. Ann. **144**, 310.

*lodiumpapier,* d. h. aus Seidenpapier hergestelltes Nitroproduct. Er empfiehlt dazu folgende Verhältnisse : Zu 550 cbcm eines Gemisches aus gleichen Volumen Salpetersäure und Schwefelsäure, erstere von 1·47 spec. Gew. bei 20° C., letztere von 1·845 spec. Gew., wurden 75 cbcm Wasser zugesetzt, dann 18·0 g Seidenpapier eingetaucht und bei 55° C. 1 Stunde in dem Gemisch gelassen. Das Seidenpapier nahm 42 Proc. am Gewichte zu. — Zu einem Gemisch von 50 cbcm Salpetersäure vom spec. Gew. 1·470 und 100 cbcm Salpetersäure von 1·364 spec. Gew. wurden 100 cbcm Schwefelsäure von 1·845 spec. Gew. gesetzt und in dieses Gemisch bei 55° C. 18 g Seidenpapier eingetragen. Das Product wog 25 g, hatte also 39 Proc. zugenommen. — 150 cbcm Salpetersäure von 1·363 spec. Gew. und 300 cbcm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·840 wurden gemischt und 12 g Seidenpapier eingelegt bei 52°. Nach 20 Minuten war ein vollständig lösliches Collodiumpapier entstanden unter Gewichtsvermehrung um 33·3 Proc. — 150 cbcm Salpetersäure von 1·363 spec. Gew. und 400 cbcm Schwefelsäure von 1·820 spec. Gew. erzeugten aus 12 g Seidenpapier bei 51 bis 47° C. in 20 Minuten 16·8 g lösliches Collodiumpapier. — Alle die so erhaltenen Papiere gaben ein gutes brauchbares Collodium, wenn man auf 4 g Papier 100 cbcm Alkohol und 100 cbcm Aether anwandte. Nach zwei Tagen waren die Lösungen klar und drei Tage nach dem Zusatz von 20 cbcm Jodcadmiumlösung (18 g Jodcadmium auf 300 cbcm Alkohol) und 10 cbcm Bromcadmiumlösung (13·52 g Bromcadmium in 300 cbcm Alkohol) zu 100 cbcm Rohcollodium waren sie zur Herstellung von Bildern „reif“. Collodium.

Carey Lea (1) *beschleunigt die Exposition in der Camera obscura* der Photographen mittelst Anwendung von rothem Licht, indem Er an die Wände der Camera ent- Beschleunigung der Exposition.

(1) Dingl. pol. J. **199**, 265.

sprechend geformte, mit Carminlösung, der etwas Ammoniak zugesetzt wurde, rosa gefärbte Papierstreifen legt.

Sensibilisatoren.

Während sorgfältig gereinigtes Glas beim Behauchen mit Wassertröpfchen bedeckt wird, die die Newton'schen Farben nicht zeigen, überzieht sich die Oberfläche eines frisch gespaltenen Glimmerblättchens mit einer cohärenten Schicht von Wasser beim Behauchen. C. Schultz-Sellack (1) beobachtete, daſs dieselbe Reinheit der Oberfläche, wie sie das Glimmerblatt besitzt, auch an den durch Eintrocknen erhaltenen Schichten von Eiweiſs, Gummi, Tannin und Pflanzenextracten beobachtet wird. — Jodsilbercollodiumschichten auf einer Glasplatte eingetrocknet sind unempfindlich gegen Licht. Wenn man sie aber mit einer Eiweiſsschicht überzieht, bleiben sie auch trocken lichtempfindlich. Verf. glaubt, daſs diese Erscheinung so erklärt werden könnte, daſs auf der getrockneten Collodiumschicht sich Unreinigkeiten ablagerten, welche die Ablagerung von Silbertheilchen an den belichteten Stellen störten, während die reine Oberfläche einer Eiweiſs-, Gummi-, Tannin-Schicht eine solche Störung im Proceſs der Photographie verhinderte. Eine chemische Wirkung dieser als Sensibilisatoren bezeichneten Ueberzüge will Er nicht annehmen.

Unsichtbare Bilder.

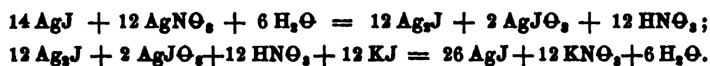
C. Schultz-Sellack (2) spricht über die Färbungen, welche eine Jodsilberschicht zeigt, wenn sie durch Belichtung in Pulver zerfällt. Die Farben sind nach Ihm nicht Dickenfarben der einzelnen Theile, denn sie treten anders auf, wenn man die Luft in den Zwischenräumen durch Wasser oder Firniſs ersetzt. Diese Farben sind es auch, welche auf den sogenannten farbigen Photographieen beobachtet werden. Eine chemische Veränderung des

(1) Pogg. Ann. **143**, 171. — (2) Pogg. Ann. **143**, 449; N. Arch. ph. nat. **42**, 410; Dingl. pol. J. **200**, 487.

Chlorsilbers bei der Entstehung der farbigen Photographieen nimmt der Verf. nicht an. Unsichtbare Bilder.

Ueber den Unterschied der Bilder, welche durch physikalische oder chemische Veränderung der Silberhaloïdsalze durch das Licht entstehen, berichtete auch Vogel (1) und Carey Lea (2).

H. Vogel (3) stellte Untersuchungen an *über das unsichtbare photographische Bild.* Jodsilber ist bekanntlich lichtempfindlich neben Substanzen, welche im Stande sind Jod aufzunehmen, ohne doch das Jodsilber direct zu zersetzen. Das unter solchen Substanzen durch das Licht veränderte Jodsilber verhält sich verschieden gegen Jodkalium je nach der Natur des Körpers, neben dem das Jodsilber belichtet wurde. Unter Silbernitrat belichtetes Jodsilber verliert durch Jodkalium den Lichteindruck vollkommen, dagegen unter gelbem Blutlaugensalz durch das Licht verändertes Jodsilber bleibt bei Behandlung mit Jodkalium zersetzt. Verf. sucht das verschiedene Verhalten der Zersetzungsproducte des Jodsilbers durch folgende Gleichungen zu erklären :



$$14\,AgJ + 12\,AgN\Theta_3 + 6\,H_2\Theta = 12\,Ag_2J + 2\,AgJ\Theta_3 + 12\,HN\Theta_3;$$
$$12\,Ag_2J + 2\,AgJ\Theta_3 + 12\,HN\Theta_3 + 12\,KJ = 26\,AgJ + 12\,KN\Theta_3 + 6\,H_2\Theta.$$

Dagegen bei Gegenwart von gelbem Blutlaugensalz bildet sich :



$$2\,AgJ + K_4FeCy_6 = Ag_2J + K_3FeCy_6 + KJ$$

und auf das rothe Blutlaugensalz wirkt unter den gegebenen Verhältnissen das Jodkalium nicht ein. — Das bei Gegenwart von Silbersalzen zersetzte Jodsilber wird nicht wieder durch Jodkalium hergestellt, wenn zugleich organische Substanzen (Verunreinigungen des Collodiums) zugegen sind. Auch gelbes Blutlaugensalz zerstört den unter Silberlösungen entstandenen Lichteindruck auf Jodsilber.

(1) Am. Chemist [2] **3**, 48. — (2) Am. Chemist [2] **3**, 180. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 825; Dingl. pol. J. **202**, 453.

Photographiren mikroscopischer Präparate.

J. J. Woodward (1) beschreibt eine Methode zum Photographiren mikroskopischer Präparate mit Sonnenlicht.

Copiren auf photographischem Wege.

G. Meifsner (2) giebt eine Methode an, um Zeichnungen auf photographischem Wege zu copiren.

W. F. Gintl (3) benutzt *rothes Blutlaugensalz zum Copiren von Photographieen.* Glattes Papier läfst Er auf einer Lösung von 1 Th. rothem Blutlaugensalz in 10 Th. Wasser, dem Er die Lösung von 1 Th. Gelatine in 5 Th. Wasser zugesetzt hat, schwimmen und trocknet im Dunkeln. Nach der Exposition unter dem Negativ, zu der 10 Minuten bis eine Stunde nothwendig war, wurde das Papier in Eisenchloridlösung gelegt und nachher mit Wasser gewaschen. Der blaue Farbenton wird ein bräunlich-schwarzer mit einem Stich ins Grüne, wenn man dem Eisenchlorid etwas Uranacetat zusetzt.

Verstärkung von Kohlebildern.

Wharton Simpson (4) *verstärkt* nach dem Verfahren von Swan *Kohlebilder* durch Uebergiefsen derselben mit einer Lösung von Kaliumpermanganat. Die Gelatine zersetzt dieses Salz unter Fällung von Manganperoxyd.

Lichtempfindlichkeit des Kautschuks.

Wharton Simpson (5) theilt mit, dafs nach einer Beobachtung von Swan *Kautschuk durch Licht so beeinflufst* wird, dafs die belichteten Stellen auf einen lithographischen Stein übertragen demselben die Fähigkeit ertheilen, an den belichteten Stellen fette Schwärze anzuziehen. Man überzieht einen Bogen mit einer Lösung von Kautschuk in Benzol, belichtet die dünne Kautschukschicht unter einem Negativ und überträgt sie dann auf den Stein. — Belichteter Kautschuk ist brüchig; er löst sich in Alkohol, aber nicht in Benzol und Terpentinöl.

(1) Sill. Am. J. [3] **2**, 258. — (2) Dingl. pol. J. **200**, 489. — (3) Chem. Centr. 1871, 591; Dingl. pol. J. **202**, 387; Bull. soc. chim. [2] **16**, 359. — (4) Dingl. pol. J. **202**, 388; Bull. soc. chim. [2] **16**, 360. — (5) Berliner photographische Mittheilungen, März 1871, 307 Dingl. pol. J. **199**, 511; Bull. soc. chim. [2] **16**, 181.

Merget (1) benutzt die Schwärzung von Papieren, die mit einer ammoniakalischen Silberlösung oder mit den Chloriden von Palladium, Platin, Iridium getränkt sind, durch Quecksilberdämpfe (2), zur Herstellung von *unauslöschbarer Schrift*, zur *Vervielfältigung von Photographieen*, *zum Naturselbstdruck von Blättern*, *Holz u. s. w.* Es genügt, die positiven Photographieen u. s. w. mit Quecksilberdämpfen zu behandeln, dann gegen das empfindliche Papier zu pressen und schliefslich die Abdrücke mit Wasser zu waschen. Es gelang dem Verf. durch einfaches Aufpressen auf empfindliches Papier in den Kleidern und Haaren der Arbeiter, welche nur vier Stunden in einem gut gelüfteten Saale mit dem Belegen von Spiegeln beschäftigt waren, Quecksilber nachzuweisen. — Boussingault (3) hatte früher erkannt, dafs die giftige Wirkung der Quecksilberdämpfe auf die Pflanzen durch Schwefeldämpfe beseitigt werden kann, wonach man Merget veranlafst hat, den schützenden Einflufs des Schwefels in Werkstätten näher zu prüfen.

Erzeugung von Bildern durch Quecksilberdämpfe.

(1) Compt. rend. **73**, 1358. — (2) Siehe diesen Bericht S. 50. — (3) Vgl. Compt. rend. **73**, 1361.



# Mineralogie.

---

Allgemeines. Mineralogie und Chemie.

In einem Aufsatze über die *Aufgaben der Mineralchemie* (1) betont G. Tschermak (2) die Möglichkeit, durch das Studium der Umwandlungen eines Minerals zu einem Einblick in den Bau der Verbindungen zu gelangen. Als Beispiel dient Ihm der Zusammenhang, den Orthoklas auf der einen Seite mit Leucit und Analcim, auf der anderen mit Kaolin und Kaliglimmer dadurch zeigt, daſs er sich aus den erst genannten Mineralien bilden, in die letzteren umwandeln kann; Verhältnisse, die Tschermak durch folgende Formeln fixirt, deren nähere Motivirung wir hier übergehen müssen :

| Leucit | Analcim | Orthoklas | Kaolin | Kaliglimmer |
|---|---|---|---|---|
| $Si \} \Theta_4$ | $H_4 \} \Theta_4$ | $Si_2\Theta_2 \} \Theta_4$ | $H_4 \} \Theta_4$ | $H_4 \} \Theta_4$ |
| $Al_2Si\Theta_4$ | $Al_2Si_2\Theta_4$ | $Al_2Si_2\Theta_4$ | $Al_2Si_2\Theta_4$ | $Al_2Si_2\Theta_4 \} \Theta_2$ |
| $Si \} \Theta_2$ | $Si_2\Theta_2 \} \Theta_2$ | $Si_2\Theta_2 \} \Theta_2$ | $Al_2Si_2\Theta_4 \} \Theta_2$ | $Al_2Si_2\Theta_4 \} \Theta_4$ |
| $K_2 \} \Theta_2$ | $Na_2 \} \Theta_2$ | $K_2 \} \Theta_2$ | $H_4 \} \Theta_4$ | $Al_2Si_2\Theta_4$ |
| | | | | $K_4 \} \Theta_2$ |

Verwandte Arbeiten siehe unter Silicate.

Krystallographie.

A. Schrauf (3) veröffentlicht die zweite Lieferung Seines Atlas der Krystallformen, die Species Anglesit, An-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1265 u. 1284. — (2) Min. Mitth. 1871, 98. — (3) Wien 1871; Jahrb. Min. 1871, 180.

hydrit, Anorthit, Antimon, Antimonit, Apatit und Aphanesit (Klinoklas) enthaltend.

H. Fischer (1) liefert eine Fortsetzung Seiner mikroskopischen Studien (2). Er behandelt eine Reihe von Silicaten (Uralit, Serpentin, mit ihnen verwandte Species, Brandisit, Chiastolith, Andalusit u. s. w.). Mikroskopie.

L. Raab (3) untersuchte eine Reihe von Mineralien auf Baryt und Mangan. Der Analytiker wies BaO im isländischen Stilbit nach und ist geneigt, viele der Angaben des Vorkommens dieser Erde in Feldspathen auf Rechnung unvollkommener analytischer Methoden zu setzen. Mangan wurde in mehreren Chromeisenproben gefunden, besonders in denen aus Sibirien und Norwegen, zurücktretend in solchen vom Ural und Texas. Verbreitung von Ba und Mn.

Beiträge zur mineralogischen Topographie *Oesterreichs* liefert J. Niedzwiedzki (4); A. Pichler (5) beschreibt Tiroler Mineralvorkommnisse, H. Höfer (6) solche aus Kärnthen. Mineralogische Topographie.

W. B. Clarke (7) publicirt eine sehr ausführliche Skizze über das Vorkommen der Diamanten in den verschiedenen Erdtheilen und knüpft daran historisch-kritische Excurse über die verschiedenen Ansichten, ihre Bildung betreffend. — F. v. Hochstetter (8) giebt einen Katalog der die südafrikanischen Diamanten begleitenden Mineralien. Es sind diefs Brauneisenstein, Achat, Chalcedon, Karneol, Jaspis, Heliotrop, seltener Opal und Granat. — Nach J. Shaw (9) finden sie sich zugleich mit Brocken von Quarzit, Granit, Thonschiefer, Granat, Turmalin, Spinell, Metalloïde. Diamant.

(1) Kritische mikroskopisch-mineralogische Studien. Erste Fortsetzung, Freiburg; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 268. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1181. — (3) Aus einer gekrönten Preisschrift in N. Rep. Pharm. **20**, 1; im Ausz. Jahrb. Min. 1871, 517. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 303. — (5) Jahrb. Min. 1871, 52. — (6) Aus Jahrb. d. nat.-hist. Landesmuseums von Kärnthen in Jahrb. Min. 1871, 77. — (7) Chem. News **24**, 16, 40, 64, 78. — (8) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 353. — (9) Sill. Am. J. [3] **1**, 69.

Diamant. Achat und Eisenkies, eingebettet in einen fetten Thon. — Auch H. B. Geinitz (1) berichtet nach ausländischen Quellen und dem Materiale der Dresdener Sammlung über die Gesteine dieses Diamantvorkommens. — H. J. Burkart (2) schildert das Auftreten der Diamanten im Territorium Arizona, Nordamerika.

Mikroskopische Einschlüsse im Xanthophyllit aus den Schischimskerbergen im Slatousker Revier, Ural, deutet P. v. Jeremejew (3) als Diamanten. Von Krystallformen glaubt Er $\frac{mOn}{2}$ und ein untergeordnetes $\frac{O}{2}$, ersteres mit gekrümmten, letzteres mit ebenen Flächen gefunden zu haben. Die Kryställchen liegen parallel, mit den trigonalen Zwischenachsen senkrecht zur Spaltung des Xanthophyllits. — Von K. Lissenko ausgeführte Verbrennungsversuche bestätigen das Auftreten der Kohlensäure in Proben, welche man vorher durch Kochen in Säuren von Carbonaten u. s. w. befreit hatte.

Graphit. Im Graphit von Karsok, Grönland, der 8 bis 10 Zoll mächtige Lager in Thon, Sand und Conglomerat (vermuthlich der Kreideformation) bildet, fand T. Nordström (4), nachdem das Material bei 120° getrocknet ward : 93·7 bis 95·7 C, 0·2 bis 0·7 H und 3·6 bis 4·9 Asche.

J. Woldrich (5) publicirt Analysen zweier Graphitproben aus dem Gneiſse des Böhmerwaldes : 1. von Mehlhüttel bei Hadrava; 2. von Groſs-Zdĕkau; J. Stingl (6) solche von Rottenmann im Ennsthale, Steiermark (Nr. 3 bis 5) :

(1) Jahrb. Min. 1871, 767. — (2) Aus Berggeist in Jahrb. Min. 1871, 756. — (3) Jahrb. Min. 1871, 275 u. 589; Mittheilung von G. Rose in Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 903. — (4) Nach schwedischen Quellen von C. Rammelsberg bearbeitet : Zeitschr. geol. Ges. 23, 739. — (5) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 38. — (6) Dingl. pol. J. 199, 115; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 48.

| | C | HO | X *) | Summe |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 49·65 | 1·80 | 48·55 | 100 |
| 2. | 89·72 | 0·68 | 9·60 | 100 |
| 3. | 85·00 | — | 14·89 | 99·89 |
| 4. | 87·16 | — | 12·66 | 99·82 |
| 5. | 82·21 | — | 17·92 | 100·13. |

*) Asche (Thon, Eisenoxyd, Sand).

Ueber die Natur der letzteren Proben entspann sich, nachdem H. Wolf (1) sie „anthracitische Graphite der Silur-Formation" genannt hatte, zwischen Diesem (2) und A. Bauer (3) eine Debatte, welche die Zugehörigkeit derselben zu ächtem Graphit aus chemischen und geologischen Gründen bewies.

Metalle. Gold.

Nach T. L. Phipson (4) enthält das Gold der Pioneermine im District Cariboo, Neu-Schottland, 6·25 Proc. Silber. Gebunden ist das Gold Neu-Schottlands an Quarzite und eigenthümliche Talkschiefer, in denen Phipson wägbare Mengen Beryllerde nachwies (5). — Im Gold von Vancouver Island fand F. Wibel (6) :

| Au | Ag | Cu | Fe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|
| 91·86 | 6·63 | 1·00 | 0·51 | 18·5. |

Die Abwesenheit von Hg und Pb wurde ausdrücklich constatirt.

Kupfer.

R. Pumpelly (7) berichtet über die Paragenesis und Bildungsweise des Kupfers vom Obernsee, speciell des Vorkommens in der Umgebung des Portage Lake. Unter den Melaphyrmandelsteinen unterscheidet Pumpelly zwei Varietäten, eine braune bis röthliche, besonders zur Mandelbildung geneigt, und eine graulich-grüne, sehr dichte und harte. In beiden Abarten sind die Blasenräume selten

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 49; Dingl. pol. J. **199**, 429. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 114. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 115; Dingl. pol. J. **200**, 50. — (4) Chem. News **24**, 99. — (5) Vgl. unter Geologie. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 189. — (7) Sill. Am. J. [3] **2**, 188, 243, 347; Jahrb. Min. 1872, 588.

Kupfer. hohl, gewöhnlich mit Laumontit, Leonhardit, Kalkspath, Quarz, Grünerde, Delessit, Analcim, Prehnit, Epidot, Orthoklas, Kupfer ausgekleidet. — Die Conglomerate, die nach H. Credner (1) auf Keweenaw Point wesentlich aus Felsitporphyrbruchstücken gebildet werden, bestehen am Portage Lake aus Porphyrit. Die Altersverhältnisse der Mineralien in den Mandeln scheinen anzudeuten, daſs Chlorit sich aus Hornblende oder Augit gebildet hat, gleichzeitig oder doch unmittelbar später Laumontit. Ihnen folgten Prehnit und Epidot, später Quarz. Kupfer ist jünger als Quarz, von dem eben so wie vom Kupfer Pseudomorphosen nach Laumontit vorkommen. In diese Zeit fiel wohl auch die Bildung der Grünerde, der dann erst Analcim, Apophyllit, Orthoklas, Datolith folgten. Kalkspathgenerationen scheinen allen einzelnen dieser Bildungsperioden zu entsprechen; so beweist speciell die verschiedene Verwachsung mit Kupfer, daſs der Kalkspath bald älter, bald gleichzeitig, bald jünger als dieses ist.

H. Bowman (2) fand bei Verarbeitung spanischer Erze unter Kupferkies eine etwa 10 kg schwere Masse gediegenen Kupfers mit zahlreichen Hohlräumen. Eine von W. Moody unternommene Analyse ergab :

| Cu | Fe | Zn | Ni | Co | Sb | As | S | O | Summe | Sp. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 84·80 | 5·54 | Spur | 0·28 | 0·14 | 0·50 | 7·10 | 0·73 | 0·41 | 99·50 | 8·4 |

Eisen. Elie de Beaumont (3) richtet bei Gelegenheit einer Debatte über antediluvianische Meteorfälle die Aufmerksamkeit auf ein in Knollen auftretendes Eisen aus dem Jurakalk von Groslée (Rhonethal). — Nach Moissenet (4) reagirt die mit Oxyd bedeckte Probe weder auf Co noch auf Ni, würde also auf *tellurisches* Eisen hinweisen.

Arsenide. O'Rileyit. D. Waldie (5) beschreibt unter dem Namen O'Rileyit ein Arsenid von Burmah. Die frische Oberfläche ist stahl-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1188. — (2) Chem. News **22**, 19. — (3) Compt. rend. **72**, 187. — (4) Compt. rend. **72**, 761. — (5) Chem. News **22**, 4.

grau, metallglänzend, die angelaufene schwarz, erdig. Strich dunkelgrau, Härte = 5·3. Mit Uebergehung einer Analyse mit bedeutendem Verluste, von der es zudem fraglich ist, ob sie sich auf dieselbe Substanz bezieht, giebt A eine vollständige Analyse, B das Mittel aus zwei Bestimmungen der Hauptbestandtheile :

| | Cu | Fe | As | Sb | X*) | Y**) | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 12·18 | 43·12 | 38·45 | 0·54 | 0·12 | 6·19 | 99·55 | 7·343 bis 7·428 |
| B. | 13·28 | 43·88 | 37·03 | nicht bestimmt. | | | | |

*) Erdige Beimengungen. **) Nach zwölfstündiger Digestion mit verdünnter Salzsäure löslich und aus 1·21 CuO, 1·97 FeO, 1·89 PbO und 1·12 $AsO_3$ bestehend.

C. Güttler (1) lieferte folgende Analysen des Arseneisens von Reichenstein, Schlesien. A und B derbe Varietät, C nadelförmige Krystalle : Arseneisen.

| | S | As | Fe | X*) | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 1·93 | 66·59 | 28·28 | 2·06 | 98·86 | 6·97 |
| B. | 1·97 | 67·81 | 28·19 | 1·14 | 99·11 | 7·05 |
| C. | 1·02 | 66·57 | 31·08 | 0·92 | 99·59 | 7·41 |

*) Bergart.

Den Goldgehalt, von dem nicht zu ermitteln war, ob er nur auf gediegen Gold zu beziehen sei, bestimmte Er zu 0·312 Proc.

F. Sandberger (2) untersuchte den Weifsnickelkies *(Rammelsbergit)* von Schneeberg von Neuem. Es lagen strahlige Aggregate, Fragmente eines sphäroïdischen Knollens vor, in sehr kleinen Drusen entwickelte Kryställchen der rhombischen Form $\infty P . n \breve{P} \infty$. Die Härte ward abweichend von den gewöhnlichen Angaben zu 4·5 bestimmt. — Der Wismuthgehalt der von A. Hilger ausgeführten Analyse (A) rührt, wie die Loupe zeigt, von einer Beimengung gediegenen Wismuths her. — Vergleichsweise ist die ältere Analyse E. Hofmann's (3) unter B bei- Weifsnickelkies.

(1) Nach Seiner Dissertation in Jahrb. Min. 1871, 81. — (2) Münchner Sitzungsber. 1871, 202; Jahrb. Min. 1871, 935. — (3) Rammelsberg, Handb. der Mineralchemie S. 21.

Weifsnickelkies. gefügt. Trotz der Abweichungen derselben dürfte NiAs als Formel anzunehmen sein. Die Verwitterungsproducte sind arsenige Säure und Nickelblüthe. Umgeben ist der Weifsnickelkies von innig mit Quarz gemengtem Speiskobalt, auf welchen Sandberger die E. Hofmann'sche Analyse C (1) bezieht. Im Hinblick auf die unbestimmte Begrenzung zwischen Kern und Hülle nimmt Sandberger gleichzeitige Bildung und spätere Concentration der Nickelverbindung im Innern an und zieht zur Vergleichung das Zusammenvorkommen von Kupfernickel und Speiskobalt in Wittichen heran. Auch dort bildet die Nickelverbindung (D) den Kern, der Speiskobalt (E) die Hülle von Sphäroïden :

| | As | S | Bi | Ni | Co | Cu | Fe | Summe | Sp. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 68·300 | Spur | 2·662 | 26·650 | Spur | Spur | 2·060 | 99·672 | 7·9 |
| B. | 71·30 | 0·14 | 2·19 | 28·14 | — | 0·50 | — | 102·27 | — |
| C. | 70·37 | 0·66 | 0·01 | 1·79 | 13·95 | 1·39 | 11·71 | 99·88 | — |
| D. | 53·49 | 1·18 | — | 43·86 | Spur | — | 0·67 | 99·20 | — |
| E. | 69·70 | 4·71 | — | 8·52 | 10·11 | — | 5·05 | 98·09 | — |

Sulfuride mit Sb und As. Ullmannit. M. v. Lill (2) analysirt Ullmannit vom Rinkenberg in Kärnthen, wo er sich in talkigem Thonschiefer vorfindet. Das zinnweifse bis stahlgraue Mineral zeigt ∞O∞ . ∞O und ist hexaëdrisch spaltbar. Im Gegensatze zu dem arsenfreien Ullmannit von Waldenstein (3) enthält es As, wenn auch nicht so viel als der aus der Lölling (4). Die Analyse ergab :

| S | Sb | Ni*) | As | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|
| 15·28 | 56·07 | 27·50 | 0·94 | 99·79 | 6·63. |

*) Mit Spuren von Co.

Kobaltglanz. P. Groth (5) beschreibt als neu am Kobaltglanze von Skutterut die Flächen 2O und ∞O.

(1) Rammelsberg, Handb. der Mineralchemie S. 24. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 181; Jahrb. Min. 1871, 641. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1270. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1192. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 22, 661.

C. Zerrenner (1) schildert regelmäſsige Verwachsungen zwischen Arsenkies- und Bleiglanzkrystallen. Arsenkies.

M. Pattison Muir (2) analysirte ein prismatisch krystallisirendes Schwefelantimon von Neu-Seeland : Sulfuride. Antimonglanz.

| Sb | Fe | As | S | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|
| 71·09 | 0·28 | Spur | 28·47 | 99·80 | 4·625 |

G. vom Rath (3) beschreibt eine Eisenkiescombination von Chichiliana, Isère-Departement, mit vorwaltendem $\infty$O. Dieselbe Stufe zeigt Eisenkiese von pentagonal-dodekaëdrischem Typus, oberflächlich zu Brauneisenstein umgewandelt. — Flächenreiche Eisenkiese fand J. Strüver (4) in Meana bei Susa und Pesey, Savoyen. Eisenkies.

Zu der Strüver'schen Arbeit über Eisenkies (5) enthält ein neuer Abdruck (6) der Abhandlung von G. Rose über die Hemiëdrie des Eisenkieses und Kobaltglanzes (7) einige Berichtigungen.

Beyrichit nennt K. Th. Liebe (8) ein Mineral, das sich in schraubenförmig gedrehten und längsgestreiften bleigrauen Prismen auf Lammrichs Kaul Fundgrube am Westerwald vorgefunden hat. Härte etwas mehr als 3. Im Glasrohre giebt das Mineral Schwefel ab und enthält neben Spuren von Co und Mn die Mengen unter A. Der Formel $3\,NiS, 2\,NiS_2$ entsprechen die Werthe B. Gleichzeitig mit diesem Minerale, es theilweise überziehend und durchdringend, tritt der unter C analysirte *Haarkies* auf : Beyrichit.

| | S | Fe | Ni | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|
| A. | 42·86 | 2·79 | 54·23 | 99·88 | 4·7 |
| B. | 43·21 | — | 56·79 | 100 | — |
| C. | 35·27 | 1·16 | 63·41 | 99·84 | 5·7 bis 5·9. |

(1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 29, 70. — (2) Phil. Mag. [4] 42, 236; Chem. News 24, 163. — (3) Pogg. Ann. 144, 582; Jahrb. Min. 1872, 426. — (4) Aus : Note mineralogiche in Jahrb. Min. 1871, 752. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1193. — (6) Pogg. Ann. 142, 1. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1870, 7. — (8) Jahrb. Min. 1871, 840.

**Silberglanz.** A. Schrauf (1) beobachtete am Silberglanz zwei neue Ikositetraëder.

**Bleiglanz.** H. Höfer (2) schildert die geologischen Niveau's, in welchen in Kärnthen Bleiglanz vorkommt.

**Zinkblende.** An der Zinkblende von Kapnik beschreibt C. Klein (3) unter Annahme der von A. Sadebeck vorgeschlagenen Stellungsweise (4) $+\frac{2O2}{2}$ als neu.

Mehrere Proben Zinkblende von Przibram ergaben Richter (5) einen Gehalt von nur 0·46 bis 0·77 Proc. Cd, während gewöhnlich 1·7 Proc. angegeben werden. — Thallium in den Zinkblenden von Geroldseck im Breisgau und Herbesthal bei Aachen wurde von F. v. Kobell (6) nachgewiesen.

**Magnetkies.** H. C. Hahn (7) fand in einem Magnetkies von New-York nach Abzug der Beimengungen (Apatit und Hornblende) 58·31 Proc. Fe, 2·28 Ni und Co und 39·41 S. Unter Annahme der Vertretung von Fe durch Ni und Co führt dieſs auf $Fe_7S_8$.

**Silberkies.** A. Schrauf (8) untersuchte die von Sartorius (9) aufgestellte Mineralspecies Silberkies, welche G. Tschermak (10) für eine Pseudomorphose erklärt hatte, wiederholt. Das Krystallsystem ist *rhombisch,* die Krystalle *nicht* pseudomorph und mit denen des Sternbergits isomorph;

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **63**, 165. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1871, 177. — (3) Jahrb. Min. 1871, 492. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1194. Wir benutzen diese Gelegenheit, um einen Irrthum in dem citirten Excerpt zu corrigiren. Es soll Zeile 8 von unten *nicht* heiſsen: *eines* Pyramidentetraëder, sondern: *der* Pyramidentetraëder $\frac{8O8}{2}$, $\frac{4O4}{2}$ oder $\frac{12O12}{2}$. — (5) Berg- u. hüttenm. Zeitung **30**, 148. — (6) Münch. Acad. Ber. 1871, 73; J. pr. Chem. [2] **3**, 179. — (7) Berg- u. hüttenm. Zeitung **30**, 65. — (8) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **64**, 192; Jahrb. Min. 1872, 94. — (9) Jahresber. f. 1866, 914. — (10) Jahresber. f. 1866, 915.

das spec. Gewicht wurde bei 13° zu 5·53 bestimmt, der Silbergehalt einmal zu 21·2, dann zu 22·3 Proc. gefunden, während Sartorius' Formel 24·77 erfordert.

Kupferkies.

G. Tschermak (1) beschreibt Kupferkies $\left(\frac{P}{2}\right)$ als Begleiter des von Ihm in Hallstadt nachgewiesenen Kieserits (siehe daselbst).

Fahlerz.

Am Fahlerz von Horhausen bei Neuwied fand C. Klein (2) die neuen Formen $+\frac{4O4}{2}$ und $-\frac{^3/_2 O}{2}$.

A. Kenngott (3) berechnet die Merbach'sche Analyse (4) der *Sandbergerit* genannten Fahlerzvarietät und findet, daſs sie sich, wenn man $Cu_2S$ von RS trennen will, auf $2(4\,Cu_2S, RS_3) + 4\,RS, RS_3$ beziehen läſst.

Schilfglaserz, Freieslebenit, Diaphorit.

Nach den krystallographischen Untersuchungen, die V. v. Zepharovich (5) anstellte, ist das bisher Schilfglaserz genannte Mineral dimorph und als monokliner Freieslebenit (spec. Gew. 6·35) von Freiberg und Hiendelaencina, Spanien, und als rhombischer Diaphorit (spec. Gew. 5·90) von Przibram und neben Freieslebenit untergeordnet von Bräunsdorf bei Freiberg zu unterscheiden. An letzterem wurden 23 verschiedene Flächen beobachtet und die Achsenverhältnisse zu 1 : 0·4919 : 0·7344 bestimmt.

Julianit.

M. Websky (6) hatte ein Erz von der Grube Friederike Juliane zu Rudelstadt, Schlesien, als Fahlerz (7) beschrieben, daſs sich bei näherer Untersuchung als nach der Formel :



$$(^9/_{10}\,As,\ ^1/_{10}\,SbFe)_3(Cu_2Ag_2)_3S_6$$

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **63**, 314; Jahrb. Min. 1871, 760. — (2) Jahrb. Min. 1871, 498. — (3) Aus Züricher Vierteljahrsschr. **15**, 86 in Jahrb. Min. 1871, 179. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1866, 918. — (5) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **63**, 130; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 124; Jahrb. Min. 1870, 606 und 1871, 277; Sill. Am. J. [3] **2**, 381. — (6) Zeitschr. geol. Ges. **23**, 486; Jahrb. Min. 1872, 218. — (7) Vgl. Zeitschr. geol. Ges. **5**, 414.

Julianit. zusammengesetzt herausstellte. Die Kryställchen ($\infty O \infty$, bauchig, mitunter mit $\infty O$, selten auch O), sind in traubigen Anhäufungen im Kalkspath theils eingewachsen, theils in Drusen desselben ihn überragend. Die ursprünglich bleigraue Farbe geht unter Bildung einer theilweise grünen Verwitterungsrinde in eisenschwarz über. Härte gering, Bruch splitterig, Glanz diamantähnlich. Spec. Gew. = 5·12. Die Analyse ergab :

| S | As | Sb | Fe | Ag | Cu | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 26·503 | 16·782 | 1·421 | 0·787 | 0·538 | 52·298 | 98·329. |

Unter Annahme des Verlustes als As resultirt die oben angegebene Formel, und das neue Mineral, welches Websky Julianit nennt, ist demnach isomer mit Rothgültig und schlägt zugleich die Brücke von diesem zu dem mit ihm isomorphen Buntkupfererz durch seinen Gehalt an Fe.

Wasserfreie Oxyde. Quarz. J. Rumpf (1) beschreibt flächenreiche *Bergkrystalle* von Pack bei Edelschrott und *Rauchtopase* mit 2P2 von der Hochstraſse, Steiermark.

Eine Arbeit über stumpfe Rhomboëder und Hemiskalenoëder am Quarze von Striegau, Schlesien, von M. Websky (2), können wir hier ihres rein krystallographischen Inhalts wegen nur citiren.

A. Stelzner (3) untersuchte die paragenetischen Verhältnisse derjenigen Quarze, welche Trapezoëderflächen zeigen. Dieselben sind an dreierlei Vorkommen geknüpft : an *Granite* (und zwar als primäre, gleichzeitig mit dem Granite gebildete, nicht secundäre Bildungen), an *Erzlagerstätten* der Breithaupt'schen Zinn- und Titanformation, und an *Achat-* und *Chalcedonkugeln*. Allen diesen Vorkommen ist das Mitauftreten gleichalteriger fluor-, chlor-,

(1) Aus Mittheil. des naturw. Vereins f. Steiermark in Verh. geol. Reichsanst. 1871, 176. — (2) Jahrb. Min. 1871, 732, 785, 897. — (3) Jahrb. Min. 1871, 33; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 49.

z. Th. auch borhaltiger Mineralien gemeinsam, so dafs der Grund der Entwickelung der betreffenden Flächen der prädisponirenden, theilweise vielleicht auch der nachträglich ätzend wirkenden (1) Gegenwart von HFl zuzuschreiben ist. Quarz.

H. E. Benrath (2) beobachtete bei Gelegenheit einer näheren Untersuchung der chemischen Natur der Glasflüsse die Bildung von Quarz in kleinen Säulen neben der eines dem Oligoklas nahe stehenden *Feldspaths* durch Entglasung von Kalknatrongläsern.

A. Forster (3) setzte die Flückiger'schen Versuche über das färbende Princip der *Rauchtopase* (4) fort. Durch optische Untersuchungen und Dichtebestimmungen bewies Er zunächst, dafs die Färbung nicht auf einer allotropen Modification der Kieselsäure beruhen könnte. Dagegen lieferte Ihm die trockene Destillation eine kleine Menge einer bräunlichen Flüssigkeit, welche kohlens. Ammoniak enthielt, so dafs ein N- und C-haltiger organischer Körper die Ursache der Färbung zu sein scheint. Die bei dieser Gelegenheit mit allen Cautelen und Beobachtung aller Factoren bestimmte Dichte des Rauchquarzes bei 0° auf Wasser von 4° bezogen, ergab 2·65027, die des durch Erhitzen entfärbten 2·65022.

Nach P. Groth (5) entstammen die an beiden Enden äufserst regelmäfsig ausgebildeten Quarzkrystalle von Rathlinghausen, Osten von Brilon, Westphalen, einem Gange in dem dem Stringocephalenkalke aufgelagerten Kreidesandstein. Die Gangausfüllung besteht aus Letten mit diesen Quarzen, gröfseren Quarzmassen mit Amethyst, Eisenkiesel und Rotheisenstein.

(1) Vgl. hierzu die Leydolt'schen Versuche in Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **15**, 67; Jahresber. f. 1855, 917. — (2) Aus einer Dissertation im Ausz. Jahrb. Min. 1872, 228. — (3) Pogg. Ann. **143**, 173; Mittheil. d. naturforschenden Ges. zu Bern 1871, 129; Lotos **22**, 215. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1199. — (5) Zeitschr. geol. Ges. **22**, 661.

H. Rosenbusch (1) beschreibt Quarzkrystalle, reich an grofsen Flüssigkeitseinschlüssen, aus dem Granit von Macahé, Provinz Rio, Brasilien, sowie eigenthümliche röhrenartige Concretionen, bald einfach, bald verästelt (bis zu 5 cm Länge), die aus einem Wechsel von Chalcedon und krystallisirtem Quarz (∞P . R) bestehen. Das Innere ist mit Eisenocker, reich an organischer Substanz, gefüllt. Er hält sie für organischen Ursprungs.

Tridymit. A. Streng (2) wies Tridymit im Porphyrit von Waldböckelheim nach. Die sehr zahlreichen Kryställchen lassen ∞P und 0P, so wie die charakteristischen Zwillingsbildungen deutlich erkennen und sind bisweilen mit Magneteisen-Octaëdern bedeckt. Streng macht darauf aufmerksam, dafs es auch bei diesem ersten Funde in älteren Gesteinen ein nicht sehr saures Gestein ist, das den Tridymit enthält, wie auch der Gehalt an Kieselsäure in den vulcanischen Gesteinen, welche Tridymit führen, nicht über 69 Proc. steigt.

Opal. H. Behrens (3) liefert eine ausführliche mikroskopische Untersuchung vieler Opale. Als Gemengtheile treten neben der Opalmasse auf : Hydrophan (durch Imprägnirung mit Farbstoffen nachweisbar), Quarz, Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat, Nontronit, Grünerde, Serpentin, Schwefelarsen und Kalk. Nur selten und in geringen Mengen kommt organische Substanz vor. Der Mikrostructur nach unterscheidet Behrens *homogene* und *gemengte* Opale. Zu ersteren zählen Feueropal, Glasopal, Edelopal, Hyalit; letztere zeigen nur selten eine richtungslose, meist eine lagenweise, mitunter auch oolithische Structur, deren Ursache bisweilen *Tridymit*-Concretionen sind. Das *Farbenspiel* führt Behrens auf dünne reflectirende Lamellen zurück, die ursprünglich horizontal der noch weichen Opal-

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1871, 84, 175. — (2) Mineralog. Mittheil. 1871, 47; Jahrb. Min. 1871, 938. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 64, 519; Jahrb. Min. 1872, 316.

masse eingebettet zu sein scheinen, dann aber beim unregelmäfsigen Eintrocknen derselben rissig und geknickt wurden. Dafs eine ungleiche Contraction stattfand, dafür spricht auch die starke Doppelbrechung. Es erwiesen sich alle Edelopale optisch zweiachsig. Lagenweise vertheilte Hohlräume, auf deren Vorhandensein Brewster das Farbenspiel bekanntlich zurückführt, konnte Behrens nicht entdecken.

A. H. Church (1) beschreibt Zirkone (Hyacinthen) Zirkon.
von Mudgee, Neu-Süd-Wales. Spec. Gew. = 4·704, nach dem Glühen, wobei Entfärbung eintrat, 4·699. Bei dieser Gelegenheit macht Church auf die häufige Verwechslung des Hyacinths mit gleichgefärbtem Granat aufmerksam. So soll keine der als Hyacinth bezeichneten Gemmen Zirkon sein.

J. Rumpf (2) beschreibt Rutil von Modriach und Rutil.
Ligist, Steiermark.

G. vom Rath (3) macht auf das Vorkommen des Zinnstein.
Zinnsteins im grönländischen Kryolith aufmerksam.

Am *Sapphir* von Ceylon beschreibt C. Klein (4) die Korund.
neuen Flächen : $^{14}/_3 P 2$ und $\pm {}^7/_2 R$, die erstere Form sogar als vorwaltend an dem einen der untersuchten Krystalle. Von einer von v. Kokscharow als 9P2 aufgefafsten Fläche macht Er es wahrscheinlich, dafs sie vielmehr als $^{28}/_3 P 2$ zu deuten sei.

G. Tschermak (5) fand Eisenglanzkrystalle in einem Eisenglanz.
grobkörnigen Steinsalze von Wieliczka, nach A. Brezina in der Combination $0R . R - {}^1/_2 R, {}^4/_3 P 2 . \infty P 2$.

Nach A. Schrauf (6) tritt an den Rothkupfererz- Rothkupfererz.
krystallen von Liskeard, Cornwall, vorwaltend $\infty O \infty$ auf,

(1) Chem. News **23**, 78. — (2) Aus den Mittheil. des naturw. Vereins f. Steiermark in Verh. geol. Reichsanst. 1871, 176. — (3) Pogg. Ann. **144**, 596. — (4) Jahrb. Min. 1871, 486. — (5) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **63**, 324; Jahrb. Min. 1871, 760. — (6) Mineral. Mittheil. 1871, 106; Jahrb. Min. 1872, 320.

Rothkupfererz. untergeordnet O, ∞O, 2O2 und das neue $^{3}/_{2}$O$^{3}/_{2}$. Auch Durchkreuzungszwillinge kommen vor.

C. Grewingk (1) beschreibt eine Neubildung von Rothkupfererz auf Bronzeschmuck, aufgefunden in einem alten Grabe Lithauens.

Gahnit. G. J. Brush (2) beschreibt von Mine Hill, Franklin Furnace, New-Jersey, hexaëdrische *Gahnit*krystalle mit den untergeordneten Formen ∞O, O, 2O2, 3O, 4O4, 8O8. Härte = 7·5, spec. Gew. = 4·89 bis 4·91. Zwei von J. S. Adam angestellte Analysen ergaben :

| | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | ZnO | MnO | MgO | $SiO_2$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 49·86 | 8·83 | 39·39 | 1·20 | 0·12 | 0·71 | 100·11 |
| 2. | 49·70 | 8·38 | 39·84 | 1·07 | 0·14 | 0·42 | 99·50. |

Begleitet war das Mineral von Glimmer, Apatit, Kalkspath und einem braunen Zinkchrysolith. In die Krystalle eingebettet waren Flimmerchen von Arseneisen.

Magneteisen. J. Strüver (3) fand am Magneteisen von Traversella 3O$^{3}/_{2}$ sowohl in Combination mit ∞O, als auch als selbstständige Form, A. Kenngott (4) an dem von der Rympfischweng am Findelengletscher bei Zermatt die Combination 2O2.∞O. — A. Stelzner (5) beschreibt das Vorkommen von Magneteisen und *Titaneisen in* dem Seufzergründel bei Hinterhermsdorf in der sächsischen Schweiz. Die Ablagerung, die offenbar Auswaschungsproducte benachbarter Basalte auf secundärer Lagerstätte darstellt, enthält gelegentlich Hyacinth, Korund, schwarzen Spinell, Olivin, Hornblende und Augit. — H. J. Burkart (6) veröffentlicht eine Zusammenstellung der verschiedenen Vorkommnisse *titanhaltigen Magneteisensandes.*

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1871, 76. — (2) Sill. Am. J. [3] **1**, 28; Jahrb. Min. 1871, 405. — (3) Aus : Note mineralogische in Jahrb. Min. 1871, 758. — (4) Züricher Vierteljahrsschr. **15**, 379; Jahrb. Min. 1871, 405. — (5) Berg- u. hüttenm. Zeitung **29**, 149; Jahrb. Min. 1870, 630. — (6) Aus „Berggeist“ in Jahrb. Min. 1871, 421.

In mehreren Chromeisen wies L. Raab (1) Mangan nach. Chromeisen.

Als Nachtrag zu einer früheren Mittheilung (2) beschreibt C. Klein (3) einen russischen Chrysoberyllkrystall ohne Zwillingsbildung und an Formen P̆2 und ∞P̆$^{3}/_{2}$ als für den russischen, ∞P̆6 als für Chrysoberyll überhaupt neu. Chrysoberyll.

Des Cloizeaux (4) bestimmte das Krystallsystem des Nadorits (5) als rhombisch, den Säulenwinkel zu 132°51′. Hauptspaltbarkeit nach ∞P̄∞, daneben eine zweite unvollkommenere. Nadorit.

F. v. Kobell (6) spricht sich gegen die Auffassung aus, als sei der Marcelin eine isomorphe Verbindung zwischen $MnO, MnO_2$ und $RO, SiO_2$, weil gewichtigere Gründe für die Annahme der Kieselsäure = $SiO_3$ sprächen. Da ferner der Marcelin in kleinen Drusenräumen Krystallnadeln von rhombischem Typus, die auf Mangan reagiren, enthält, so glaubt v. Kobell an das Vorhandensein eines *Gemenges* von $Mn_2O_3$ mit einem Silicate. Marcelin.

J. E. Mills (7) untersuchte die Manganerze Virginia's. Dieselben sind dem Potsdamsandsteine eingelagert und enthalten, nachdem man sie oberflächlich von innig beigemengtem Quarze und glimmerigem Ocker getrennt hatte, nach einer von J. Pattinson ausgeführten Analyse:

| $Mn_2O_3$ | $MnO$ | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $CaO$ | $MgO$ | $SO_3$ | $PO_5$ | $SiO_2$ | $HO$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 65·20 | 4·75 | 6·20 | 3·93 | 1·43 | 0·41 | 0·30 | 0·42 | 14·20 | 3·02 | 99·86. |

In dem glimmerreichen Ocker fand J. Walz:

| $HO$ | $Fe_2O_3$ | $Mn_2O_3$ | $Co_2O_3$ | $PO_5$ | X *) | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5·75 | 31·20 | 1·28 | 0·23 | 0·13 | 61·18 | 99·77. |

*) Glimmer, der an näheren Bestandtheilen 34·48 $SiO_2$, 20·65 $Al_2O_3$, 2·99 MgO und 3·06 KO ergab.

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1139. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1204. — (3) Jahrb. Min. 1871, 479. — (4) Compt. rend. **73**, 81; Instit. 1871, 41; Ann. min. [6] **20**, 32. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1280. — (6) Münchn. Sitzungsber. 1871, 467; Jahrb. Min. 1871, 884. — (7) Am. Chemist [2] **2**, 49.

Wasserhaltige Oxyde. Brauneisenstein.

Braconnier (1) stellt in einer Arbeit über die Eisenerze des Departements de la Meurthe sehr zahlreiche Analysen derselben, meist oolithischer Brauneisensteine, zusammen.

Bauxit.

H. Coquand (2) berichtet über die Bauxite im Departement Bouches-du-Rhône unter Reproduction älterer Analysen (3). Er unterscheidet *Eisen-* und *Thonerdebauxit.*

Zirlit.

Zirlit nennt A. Pichler (4) ein Thonerdehydrat von Zirl, Tirol.

Lithiophorit, Asbolan.

A. Frenzel (5) publicirt zwei von Cl. Winkler ausgeführte Analysen des Lithiophorits (6) aus dem Schneeberger Revier. Aufserdem hat sich das Mineral bei Geyer und Breitenbrunn, überall von Quarz begleitet, gefunden. — Ebenso wies F. v. Kobell (7) Lithiongehalt in den Asbolanen von Sayn und von der Eisenzeche bei Siegen nach.

| | KO | LiO | BaO | CoO | NiO | CuO | MnO | O | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | HO | X*) | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·73 | 1·28 | 2·78 | 2·42 | | 1·74 | 55·12 | 10·28 | 1·48 | 10·54 | 12·64 | — | 98·96 |
| 2. | 1·50 | 1·42 | 1·26 | 0·64 | 0·30 | 0·96 | 49·87 | 7·77 | 2·43 | 15·53 | 15·42 | 3·08 | 100·18 |

*) Sand, aufserdem Spuren von Kalk, in 1. von Wismuthoxyd.

Wasserfreie Silicate RO, $SiO_2$. Augit, Hornblende.

G. Tschermak (8) behandelt im Anschlufs an Seine früheren Mittheilungen (9) die physikalischen und chemischen Verhältnisse der Mineralien der Augit- und Hornblendegruppe und bespricht die gesetzmäfsigen Verwachsungen der einzelnen Glieder dieser Familie.

Wollastonit.

G. vom Rath (10) beschreibt einen Auswürfling vom Monte Somma. Derselbe besteht im Innern aus dichtem

(1) Ann. min. [6] 19, 430 im Ausz. nach einer Broschüre. — (2) Bull. de la Soc. géol. de France [2] 28, 98; Jahrb. Min. 1871, 940. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 980 u. 1087. — (4) Jahrb. Min. 1871, 57. — (5) J. pr. Chem. [2] 4, 353; Jahrb. Min. 1872, 219. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1288. — (7) Münchn. Acad. Ber. 1871, 73; J. pr. Chem. [2] 3, 176. — (8) Mineral. Mittheil. 1871, 17; Jahrb. Min. 1871, 90. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1206 u. 1258.— (10) Münchn. Acad. Ber. 1871, 228; Pogg. Ann. 144, 390; Jahrb. Min. 1872, 317.

Kalk, umgeben von einer Schale Wollastonit, dessen krystallinisch-blätterige Strahlen radial angeordnet sind. Zwischen Kern und Schale liegt eine nach Innen nicht scharf begrenzte Zone Kalk, reich an Wollastonitfasern (58·49 Proc. Wollastonit), während das Centrum blofs 25·33 Proc. Silicat enthält. Offenbar liegt hier eine von Aufsen nach Innen vorschreitende Metamorphose des Carbonats in Silicat vor. Eine Analyse des Wollastonits ergab :

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | MgO | X*) | Summe | Spec. Gew. |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 51·31 | 1·37 | 45·66 | 0·73 | 0·75 | 99·82 | 2·858. |

*) Glühverlust.

K. Vrba und V. v. Zepharovich (1) schildern Augitzwillinge aus böhmischen Basalten, darunter solche nach dem bisher unbekannten Gesetze : Zwillingsebene — P∞. — G. vom Rath (2) analysirte einen Augit (Salit) aus dem körnigen Kalk von Valpellina in den penninischen Alpen : Augit.

| $SiO_2$ | CaO | MgO | FeO | $Al_2O_3$ | Summe | Spec. Gew. |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 54·02 | 24·88 | 13·52 | 8·07 | 0·20 | 100·69 | 3·329. |

Derselbe (3) fand im Diallag von le Prese, Veltlin : Diallag.

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | FeO | CaO | MgO | Summe | Spec. Gew. |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 51·46 | 1·31 | 15·94 | 21·14 | 10·13 | 99·98 | 3·271. |

Der v. Lang'schen Auffassung des *Amblystegits* (4) schliefsen sich C. Rammelsberg und G. vom Rath selbst (5) an. — Nachdem B. Kosmann (6) in dem von Ihm untersuchten Hypersthen (7) Titansäure nachgewiesen hat, glaubt Er die Mikrolithen, auf deren Existenz Er bereits früher das Schillern zurückgeführt hatte, als *Brookit* ansprechen zu können, womit auch die unter bedeutenderer Vergröfserung beobachteten Krystallformen übereinstimmen. Hypersthen.

(1) Jahrb. Min. 1871, 59. — (2) Pogg. Ann. **144**, 387. — (3) Pogg. Ann. **144**, 250. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1207. — (5) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **5**, 443; Jahrb. Min. 1871, 642. — (6) Jahrb. Min. 1871, 501; Zeitschr. geol. Ges. **23**, 470; vgl. dazu die Notiz A. Schrauf's in Jahrb. Min. 1871, 742. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1207.

Phästin. Als neuen Fundort für Phästin giebt R. v. Drasche (1) das Serpentinlager von Kraubat in Obersteiermark an.

Nephrit. A. Kenngott (2) interpretirt eine von L. R. v. Fellenberg publicirte Analyse eines Nephrits (Punamu) aus Neuseeland im Einklang mit der mikroskopischen Untersuchung und findet, dafs das fragliche Object wesentlich aus einer einzigen Mineralspecies, dem Grammatit nahe verwandt, bestehe, mit geringen Beimengungen von Anorthit. Aus einer Zusammenstellung von 25 Analysen zieht Kenngott das allgemeine Resultat, dafs *alle* Nephrite wesentlich eine mikrokrystallinische, unvollkommen schieferige Varietät des Grammatits darstellen, während sich die Abweichungen in den Analysen auf verschiedene geringe Beimengungen zurückführen lassen. Die fragliche Analyse Fellenberg's hatte ergeben (spec. Gew. = 3·023 bei 11·5° R.) :

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MnO | NiO | CaO | MgO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 57·75 | 0·90 | 0·38 | 4·79 | 0·46 | 0·22 | 14·89 | 19·86 | 0·68 | 99·93. |

Monticellit. G. vom Rath (3) unterwarf die Winkel der Monticellitkrystalle einer neuen Messung, die sich den älteren von Brooke gegebenen Werthen annähern und nicht unbedeutend von denen Scacchi's entfernen, welche sich vermuthlich auf Olivin beziehen. Es wäre demnach Monticellit vielleicht von Chrysolith zu trennen, um so mehr, als sich nicht mehr entscheiden läfst, ob die Analysen mit wirklichem Monticellit oder mit Scacchi's Material angestellt wurden.

Angeblicher Phenakit. H. J. Burkart (4) corrigirt die in den Lehrbüchern enthaltene Notiz von einem Vorkommen des Phenakits am Cerro del Mercado bei Durango, Mexico, dahin, dafs es sich um *Apatit* handelt.

Gadolinit. G. vom Rath (5) benutzte ein von Ulrich im Ra-

(1) Mineralog. Mittheil. 1871, 57. — (2) Züricher Vierteljahrsschr. **15**, 372; Jahrb. Min. 1871, 293. — (3) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **5**, 434. — (4) Jahrb. Min. 1871, 855. — (5) Pogg. Ann. **144**, 576; Jahrb. Min. 1872, 320.

dauthale, Harz, nachgewiesenes Gadolinit-Vorkommen zu krystallographischen Messungen. Dieselben ergaben ein *rhombisches* Achsensystem a : b : c = 0·7554 : 1 : 0·4837. ∞P = 105°52′, wobei die Stellung so gewählt ist, daſs ∞P bei Dana und Descloizeaux zu $\bar{P}\infty$ wird. Spaltbarkeit ward nicht beobachtet. Härte = 7, Bruch muschelig. Beim Erhitzen tritt das sonst charakteristische Aufglühen *nicht* ein. Das Mineral findet sich mit Orthit, Orthoklas, Oligoklas, Quarz und Kalkspath auf Granitgängen, die Hypersthenit durchsetzen.

L. J. Igelström (1) fand in derbem rosafarbenem Andalusit, von Aspasiolith durchwachsen, aus dem Quarzbruch im Kirchspiel Ramsberg, Schweden : Wasserfreie Silicate $R_2O_3$, $SiO_2$. Andalusit.

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 38·70 | 53·91 | 4·02 | 2·00 | 1·24 | 1·11 | 100·98. |

A. Frenzel (2) analysirte die als Hypochlorit von Bräunsdorf und Schneeberg beschriebenen Mineralien. Auf den ersten Fundort beziehen sich die Analysen 1 bis 3 und zwar 1 und 2 auf hornsteinartige Varietäten, 3 auf erdige. Die Schneeberger Vorkommen zeigten in der hornsteinähnlichen Varietät die Zusammensetzung 4, in der erdigen die unter 5. Die Resultate lassen sich folgendermaſsen zusammenfassen. Hornsteinartiger und erdiger Hypochlorit von Bräunsdorf sind Gemenge, eben so der hornsteinartige von Schneeberg, und zwar ersterer von einem *Antimon*oxydsilicate, letzterer von einem *Wismuth*oxydsilicate mit Kieselsäure. Dagegen läſst sich der *erdige* Hypochlorit von Schneeberg als nach der Formel $Bi_2O_3$, $SiO_2 + 2\,Fe_2O_3$, $3\,SiO_2$ zusammengesetzt auffassen. Für diesen führt Frenzel den Namen *Bismutoferrit* ein, während Er die übrigen als *Antimon-* (Bräunsdorf) und als *Wismuth-Hypochlorite* (Schneeberg) unterscheidet. Dem Bericht für 1872 Hypochlorit, Bismutoferrit.

(1) Jahrb. Min. 1871, 360. — (2) J. pr. Chem. [2] 4, 355; Jahrb. Min. 1872, 220.

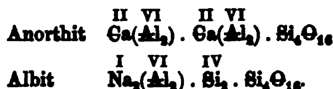
vorgreifend sei gleich hier eine spätere Analyse des *Bismutoferrits* von demselben Analytiker (1) unter 6. beigefügt, während 7. die Werthe der für die Species aufgestellten Formel sind :

| | $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $Sb_2O_3$ | $Bi_2O_3$ | $PO_5$ | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. Bräunsdorf, hornsteinartig | 86·0 | 7·8 | 5·0 | — | Spur | 98·8 | 2·81 |
| 2. „ „ | 86·40 | 8·04 | 5·56 | — | Spur | 100 | |
| 3. „ erdig | 78·0 | 11·4 | 7·3 | — | — | 97·7 *) | — |
| 4. Schneeberg, hornsteinartig | 88·45 | 6·00 | — | 4·76 | — | 99·21 | — |
| 5. „ erdig | 23·08 | 33·33 | — | 43·26 | — | 99·67 | 4·47 |
| 6. „ „ | 24·05 | 33·12 | — | 42·83 | — | 100 | — |
| 7. Formel | 23·44 | 31·25 | — | 45·31 | — | 100 | — |

*) Incl. 1·0 Proc. HO.

Wasserfreie Silicate mit RO und $R_2O_3$. Feldspathe.

In dem allgemeinen Theil Seiner „Feldspathstudien“ bekennt sich A. Streng (2) vollkommen zu den Ansichten Tschermak's (3) hinsichtlich der Zusammensetzung der Feldspathe, mit der einzigen Ausnahme, dafs Er die Formeln der Tschermak'schen Endglieder durch Verdoppelung und zweckentsprechende Gruppirung zu chemisch gleichwerthigen umgestaltet :



Anorthit $\overset{II}{Ca}(\overset{VI}{Al_2}) . \overset{II}{Ca}(\overset{VI}{Al_2}) . Si_4O_{16}$

Albit $\overset{I}{Na_2}(\overset{VI}{Al_2}) . \overset{IV}{Si_2} . Si_4O_{16}$.

Eine derartige Gleichwerthigkeit hält Er für den Begriff der Isomorphie unumgänglich nothwendig, eine Auffassung, die namentlich Rammelsberg'schen Aussprüchen gegenüber des Näheren erläutert wird. — Ferner wird den v. Rath'schen Ansichten (d. h. den früheren : vergleiche unten) entgegengetreten, als seien die krystallographischen Verschiedenheiten zwischen Albit, Oligoklas und Anorthit zu grofs, um Isomorphie zwischen den Kalknatronfeldspathen anzunehmen, Bedenken, die v. Rath bei Gelegenheit der Beschreibung des Oligoklas vom Vesuv (4) ge-

(1) Jahrb. Min. 1872, 515. — (2) Jahrb. Min. 1871, 598. — (3) Jahresber. f. 1865, 883; f. 1869, 1209. — (4) Vgl. Jahresber. f.

äufsert hatte. Nach kritischer Sichtung der krystallographischen Elemente der triklinen Feldspathe (wobei die von den verschiedenen Krystallographen angenommenen Stellungen der Feldspathkrystalle durch Wort und Bild erläutert und die Zwillingsgesetze trikliner Feldspathe besprochen werden) wird der Nachweis geliefert, dafs sich der Oligoklas auch krystallographisch als eine Mittelspecies zwischen Anorthit und Albit auffassen lasse (1). Hierbei wird darauf aufmerksam gemacht, dafs die Vergleichung der Winkel sich streng genommen nicht auf *gleiche* Temperaturen, sondern auf solche beziehen sollte, die *gleich weit vom Schmelzpunkte* der betreffenden Substanz entfernt liegen, ein Umstand, welcher zur Vermehrung der Differenz zwischen den Winkeln theoretisch isomorpher Körper wesentlich beitragen kann. Feldspathe.

G. vom Rath (2) analysirt eine Reihe von *Kalknatronfeldspathen.* Das Resultat der Untersuchung bestimmt Ihn, sich der Tschermak'schen *Theorie* über die chemische Constitution der Feldspathe (3) *anzuschliefsen* :

1. *Andesin* aus einem Sommaauswürfling. Die Krystalle sind identisch mit den Oligoklaskrystallen vom Vesuv (4).

2. *Oligoklas.* Einschlufs in der Lava von Niedermendig. Dünne Klüfte zwischen dem Oligoklas und der Lava sind mit Augitnadeln und Tridymittafeln bekleidet.

3. *Oligoklas* aus einem Turmalingestein des Veltlin.

4. *Andesin* aus einem Hornblende führenden Melaphyr vom Monte Mulatto bei Predazzo.

5. *Andesin* aus einem Dioritporphyr von Frejus.

6. *Labrador* aus einem Diorit des Veltlin.

7. *Labrador* aus Porphyrit des Tannbergsthales bei Schöneck, Sachsen.

1869, 1212 und Berichtigungen hierzu in Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **5**, 431. — (1) Vgl. hierzu das Referat über eine Arbeit G. Tschermak's in diesem Jahresber. S. 2 und Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **5**, 174. — (2) Pogg. Ann. **144**, 219; Jahrb. Min. 1872, 644 (einige Druckfehler). — (3) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1209. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1212.

Feldspathe.

8. *Labrador* (sog. *Hafnefjordit*) aus Dolerit. Hafnefjord, Island.

9. *Oligoklas*, früher als Labrador bestimmt, aus Basalt. Hartenberg im Siebengebirge.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | KO | NaO | MgO | Summe | Al : An*) | Sp. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 58·53 | 26·55 | 6·43 | 0·89 | 7·74 | — | 100·14 | 4 : 5 | 2·647 |
| 2. | 63·06 | 23·27 | 4·16 | 0·62 | 8·93 | — | 100·04 | 2 : 1 | 2·611 |
| 3. | 64·58 | 23·08 | 3·49 | 0·62 | 8·98 | — | 100·75 | 5 : 2 | 2·632 |
| 4. | 60·35 | 25·45 | 5·14 | 1·21 | 7·63 | 0·03 | 99·81 | 1 : 1 | 2·663 |
| 5. | 58·03 | 26·64 | 8·07 | 0·97 | 6·16 | — | 99·87 | 4 : 5 | 2·636 |
| 6. | 55·15 | 29·15 | 9·90 | 0·80 | 5·23 | — | 100·23 | 1 : 2 | 2·690 |
| 7. | 53·61 | 29·68 | 10·96 | 1·15 | 4·36 | — | 99·76 | 2 : 5 | 2·711 |
| 8. | 54·23 | 29·64 | 12·01 | Spur | 4·41 | 0·11 | 100·40 | 2 : 5 | 2·729 |
| 9. | 63·58 | 21·81 | 2·32 | 3·65 | 6·84 | 0·95 | 99.81**) | 3 : 1 | 2·632 |

*) Albit-Anorthit-Moleküle. **) Incl. 0·66 $Fe_2O_3$.

Ueber andere *Kalknatronfeldspathe* siehe das Nähere unter Geologie.

Orthoklas.

Derselbe (1) analysirte Orthoklase, die sich theilweise durch einen hohen Gehalt an Natron auszeichnen :

1. Bolton in Massachusetts, mit Augit und Titanit.

2. Pargas, mit Augit.

3. Laurvig, aus dem Zirkonsyenit, zeigt eine perthitartige Verwachsung mit Oligoklas.

4. Monzoniberg im Fassathal, aus Syenit, enthält Körner von Plagioklas.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | MgO | CaO | KO | NaO | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 65·23 | 19·26 | — | 0·42 | 11·80 | 2·98 | 99·69 | 2·586 |
| 2. | 64·96 | 19·40 | 0·25 | 0·49 | 12·80 | 2·32 | 100·22 | 2·576 |
| 3. | 62·81 | 23·21 | 0·07 | 2·60 | 4·23 | 7·54 | 100·46 | 2·619 |
| 4. | 63·36 | 21·18 | — | 1·66 | 8·89 | 4·91 | 100·00 | 2·565. |

Orthoklas, Albit.

A. Streng (2) untersuchte die Feldspathe der Schriftgranitgänge von Harzburg chemisch und mikroskopisch. Albit (A.) kommt theils als grobkörniges Aggregat, in kleinen Hohlräumen krystallisirt, theils in Drusenräumen des Schriftgranits auf Orthoklas aufsitzend vor. Die mitunter sehr schönen Krystalle (meist Zwillinge) zeigen nach

(1) Pogg. Ann. **144**, 375; Jahrb. Min. 1872, 427. — (2) Jahrb. Min. 1871, 715.

zahlreichen Messungen die vollkommenste Uebereinstimmung mit Albit. Orthoklas (B.) krystallisirt meist nur in ∞P, 0P, ∞P∞ . ∞P∞, selten P∞. Die mikroskopische Untersuchung ergab Verwachsungen mit Albit, die sich mitunter auch makroskopisch nachweisen lassen, wie umgekehrt dem Albit Orthoklas eingewachsen ist. Unter mehreren sonstigen Beimengungen des Orthoklas ist wahrscheinlich Eisenglanz enthalten : Orthoklas, Albit.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | KO | NaO | Summe | Sp. Gew. bei 12° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 67·75 | 18·42 | 2·08 | 0·92 | 0·14 | 0·38 | 11·81 | 101·50 | 2·609 |
| B. | 65·21 | 20·40 | 1·04 | 0·55 | 0·06 | 9·37 | 4·77 | 101·40 | 2·549 |

A. führt auf die Formel $Al_{20}An_1$, B. auf $Or_{28}Al_{18}An_1$, wenn der Eisengehalt als beigemengter Eisenglanz gedeutet wird. Den nicht orthoklastischen Bestandtheil betrachtet Streng im Anschlufs an Tschermak's Ansichten (1) als eingewachsenen Albit.

Ferner interpretirt Streng die C. W. C. Fuchs-sche Analyse des Feldspathes aus dem augithaltigen Granit des Radauthales (2) dahin, dafs hier ebenfalls eine Verwachsung des Albits mit dem von Ihm analysirten Orthoklas vorliege, nur mit vorwaltendem Albit ($Al_{10}Or_9$), der deshalb auch die Form bestimmte.

Endlich ergab Ihm die mikroskopische Untersuchung des von G. vom Rath analysirten Orthoklases von S. Piero (3) Albitbeimengungen, auf welche Er den Natrongehalt zurückführt.

G. vom Rath (4) publicirt Messungen an Albitkrystallen. Albit.

N. Teclu (5) analysirte einen Oligoklas von Wilmington, Delaware, nach *beiden* Hemiprismen spaltbar : Oligoklas.

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | NaO | KO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|
| 64·75 | 23·56 | 2·84 | 9·04 | 1·11 | 101·30. |

(1) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1211. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 780. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1292. — (4) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 5, 425. — (5) Min. Mitth. 1871, 55; Jahrb. Min. 1872, 222.

Labrador. A. Stelzner (1) beschreibt eigenthümliche Zwillingsstreifung am Labrador, die nur durch die Annahme zweier verschiedener sich unter einander kreuzender Lamellensysteme sich deuten lassen, wofür auch die mikroskopische Structur spricht.

Bytownit. Eine mikroskopische Untersuchung des Bytownit zeigte F. Zirkel (2), daſs dieser Mineralkörper kein homogener, sondern vielmehr ein inniges Gemenge aus einem triklinen Feldspath, Hornblende in Büscheln, Quarz in Körnern, Magneteisen und mitunter Magnesiaglimmer in braunen Blättchen sei. Der Feldspath, der die Zwillingsstructur glänzend erkennen läſst, dürfte Anorthit nach dem hohen Kalk- und niedrigen Kieselsäuregehalt sein. Es ist demnach der Bytownit unter den Mineralien zu streichen und den Gesteinen einzureihen, wie auch die Uebereinstimmung seiner Analysen mit denen des Kugeldiorits, gewisser Anorthit-Hornblende- und Anorthit-Augit-Gesteinen beweist. Die Structur ist eine mikrogranitische, da sich keine Spur einer nicht individualisirten Grundmasse erkennen läſst.

Pechstein. H. Behrens (3) untersuchte den Pechstein von Corbitz bei Meiſsen mikroskopisch.

Tachylyt. Ueber Tachylyt vergleiche Geologie.

Ersbyit (Scapolith). G. vom Rath (4) publicirt folgende Analyse des Ersbyits von Pargas :

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | MgO | KO | NaO | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 44·26 | 30·37 | 20·17 | 0·15 | 1·15 | 2·75 | 98·85 | 1·723. |

Die Werthe entsprechen der Formel $3(^7/_8 CaO, ^1/_8 NaO)$, $2 Al_2O_3$, $5 SiO_2$, welche den Ersbyit im Zusammenhalte mit der Spaltbarkeit von den Feldspathen trennt und den Scapolithen anreiht.

(1) Berg- u. hütt. Zeitung **29**, 150. — (2) Min. Mitth. 1871, 61; Jahrb. Min. 1872, 427. — (3) Jahrb. geol. Reichsanst. **21**, 267. — (4) Pogg. Ann. **144**, 384; Jahrb. Min. 1872, 583.

**Monzonit.** F. v. Kobell (1) nennt ein in Blöcken auf dem Monzoniberge im Fassathale vorkommendes Mineral, dessen Homogenität durch mikroskopische Untersuchung constatirt wird, Monzonit und giebt ihm (für Kieselsäure = $SiO_3$) die Formel $2(3RO \cdot 2SiO_3) + 2Al_2O_3 \cdot 3SiO_3$. Härte = 6, spec. Gew. = 3·0. Das Mineral ist dicht, lichtgraugrün, von splitterigem oder unvollkommen muscheligem Bruche. Die Analyse ergab :

| $SiO_3$ | $Al_2O_3$ | FeO | CaO | MgO | NaO | KO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 52·60 | 17·10 | 9·00 | 9·65 | 2·10 | 6·60 | 1·90 | 1·50 | 100·45. |

**Cordierit.** Im Cordierit aus dem Quarzbruche im Kirchspiele Ramsberg, Schweden, fand L. J. Igelström (2) :

| $SiO_3$ | $Al_2O_3$ | FeO | CaO | MgO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 48·66 | 30·35 | 8·42 | 0·55 | 9·32 | 2·35 | 99·65. |

**Granat.** Ein gewöhnlich für Sodalith gehaltenes Mineral von Soudland, Norwegen, ist nach P. Herter (3) Granat. — A. Damour (4) fand in einem hellrothen Granat (∞O), in körnigem Kalke eingewachsen, von Rancho de San Juan, Mexico :

| $SiO_3$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | MnO | X [1]) | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 39·46 | 21·69 | 1·36 | 35·75 | 0·67 | 0·96 | 0·40 | 100·29 | 3·57 |

[1]) Glühverlust.

**Idokras.** Derselbe (5) analysirte Idokras, gewöhnlich für Kolophonit erklärt, in Körnern aus krystallinischem Kalke von Arendal :

| $SiO_3$ | $Al_2O_3$ | CaO | FeO | MnO | MgO | HO | Summe | Spec. Gew |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 36·32 | 16·70 | 34·86 | 6·20 | 1·40 | 0·73 | 2·58 | 98·79 | 3·44. |

**Epidot.** A. Kenngott (6) unterwarf die vorhandenen Epidotanalysen der Umrechnung und glaubt sie insgesammt auf

(1) Münch. Acad. Ber. 1871, 162; J. pr. Chem. [2] 3, 465; Jahrb. Min. 1871, 640. — (2) Jahrb. Min. 1871, 360. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 23, 269. — (4) Ann. chim. phys. [4] 22, 159; Compt. rend. 72, 1041; Instit. 1871, 144; Jahrb. Min. 1872, 222. — (5) Ann. chim. phys. [4] 22, 157; Compt. rend. 72, 1040; Instit. 1871, 144; Jahrb. Min. 1872, 222. — (6) Jahrb. Min. 1871, 449.

Epidot. die Formel $CaO, HO + 3(CaO, SiO_2 + Al_2O_3, SiO_2)$ mit theilweiser Vertretung von $Al_2O_3$ durch $Fe_2O_3$ oder auch $Mn_2O_3$ beziehen zu können. Nach einer solchen Auffassung würde der Epidot unter die *wasserhaltigen* Silicate zu versetzen sein; wir glaubten jedoch der meist adoptirten Ansicht die Rücksicht schuldig zu sein, der Kenngott'schen Arbeit an *dieser* Stelle Erwähnung zu thun. — A. Brezina (1) beschreibt ein neues Epidotvorkommen aus dem Sulzbachthale. Die sehr schönen flächenreichen Krystalle (oft Zwillinge) finden sich auf Klüften eines Epidotschiefers mit Apatit, Sphen, Adular und Asbest vergesellschaftet. Sie sind durch sehr starken Trichroïsmus ausgezeichnet und mitunter von bedeutender Gröſse (bis 13 cm).

Thulit. P. Herter (2) schildert den *Thulit* von Soudland, Norwegen, und fand das Mineral frei von Ce und V.

Babingtonit. G. vom Rath (3) giebt eine ausführlichere Beschreibung des Babingtonits (4) von Herbornseelbach, Nassau. Die strahlig gruppirten Krystalle zeigten mit den bisher bekannten Vorkommnissen (Baveno und Arendal) vollkommen übereinstimmende Winkel, wenn auch der Typus der Formen ein wesentlich verschiedener ist. Spec. Gew. = 3,355. Die Aehnlichkeit, welche das Mineral mit Hornblende zeigt, läſst vermuthen, daſs manches für Hornblende gehaltene Vorkommen vielmehr zu Babingtonit gehört. Seine Begleiter an der neuen Fundstelle sind Quarz, Kalkspath, Beudantit, selten Liëvrit, eingewachsen in einen sehr quarzigen Eisenstein. Eine Analyse liefert C. Jehn (5):

| $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MnO | CaO | MgO | X[1] | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 50·44 | 17·01 | 7·49 | 3·22 | 19·90 | 1·45 | 0·43 | 99·94. |

[1]) Glühverlust.

(1) Min. Mitth. 1871, 49; Jahrb. Min. 1872, 93. — (2) Zeitschr. geol. Ges. **23**, 268. — (3) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **5**, 420; Jahrb. Min. 1871, 513. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1288. — (5) Nach einer Dissertation, Jena, in Jahrb. Min. 1872, 319; Pogg. Ann. **144**, 594.

G. vom Rath (1) beschreibt die Lagerstätte des nassauischen Liëvrits. Liëvrit.

N. v. Kokscharow (2) fand an einem flächenreichen Beryllkrystall aus dem Ural mehrere neue Formen. — E. Bechi (3) analysirte einen Beryll auffallend arm an Be von Elba : Beryll.

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | BeO | CaO | $Fe_2O_3$ | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 70·00 | 26·33 | 3·31 | 0·88 | 0·40 | 100·92 | 2·699-2·710. |

A. Baltzer (4) führt den Glimmer aus dem Tonalit (vergl. Geologie) des Monte Adamello auf die Formel $2(2RO, SiO_2) + 2R_2O_3, 3SiO_2$ zurück. Derselbe bildet schwärzlich-grüne hexagonale oder rhombische Tafeln und enthält : Glimmer.

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MgO | CaO | KO | NaO | Summe | Sp. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 36·43 | 14·40 | 16·71 | 17·40 | 6·87 | 1·66 | 5·54 | 0·03 | 99·04 | 3·07. |

Spur von MnO, BaO und SrO.

C. Schmidt (5) fand, dafs eine sogenannte efsbare Erde, vom Dorfe Ponoi auf der Halbinsel Kola am weifsen Meere stammend, ein fein zermalmter Kaliglimmer ist. Dieselbe wird als ein selbstverständlich vollkommen nutzloser Zusatz zum Brodmehl verwandt. Die Analyse ergab :

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | MgO | NaO | KO | HO bei 100° | X[1]) | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 45·506 | 40·797 | 0·310 | 0·618 | 1·829 | 9·845 | 0·260 | 0·835 | 100. |

1) Glühverlust. Aufserdem Spuren von CaO und F.

F. Sandberger (6) beschreibt Lithionglimmer von Eulenlohe, Fichtelgebirge. Das Mineral kommt in langgestreckten Tafeln mit lithionhaltigem Turmalin in einem Gemenge von Oligoklas und Quarz vor, welches nach W. Gümbel einen Gang in körnigem Kalke bildet.

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **5**, 514. — (2) Aus Verh. d. russ.-mineralog. Ges. zu St. Petersburg in Jahrb. Min. 1871, 76. — (3) Aus R. Comitato geologico d'Italia, Boll., in Jahrb. Min. 1872, 95; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 415. — (4) Züricher Vierteljahrsschr. **16**, 175; Jahrb. Min. 1872, 653; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 983. — (5) N. Petersb. Acad. Bull. **16**, 203. — (6) Münch. Acad. Ber. 1871, 193; Jahrb. Min. 1871, 642.

Häufig zeigen die Glimmerblätter eine innere braune und eine äufsere silberweifse Zone, doch so, dafs durch beide die Ebene der Spaltung ungestört hindurchsetzt. Die gesammte Mineralassociation erinnert an erzgebirgische Vorkommen, wie denn auch früher Zinnerz im Fichtelgebirge abgebaut ward.

G. Tschermak (1) fand v. Kobell's *Aspidolith* (2) in einem Gneifse von Znaim, Mähren.

Wasserhaltige Silicate mit RO. Dioptas.

Als neuen Fundort für Dioptas giebt N. St. Maskelyne (3) Copiapo, Chili, an.

Kieselzink.

H. Wieser (4) fand in einem Kieselzink, das in fächerförmigen Krystallgruppen zu Scharley, Oberschlesien, vorkommt:

| $SiO_2$ | $PO_5$ | ZnO | $Fe_2O_3$ | NaO | HO | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 24·36 | 0·51 | 64·83 | 0·72 | 0·73 | 8·46 | 99·61 | 3·36. |

Apophyllit.

A. Schrauf (5) beschreibt am Apophyllit von der Seisser Alp und aus New-Jersey die neue Form 6P3 und an dem von Korosoak auf Disko, Grönland, eine Zwillingsbildung, bei welcher P die Zwillingsebene bildet.

Serpentin.

Ein Serpentin vom Berge Timbertop, Victoria, Australien, besteht nach C. Newbery (6) aus:

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ $Fe_2O_3$ | MgO | HO |
|---|---|---|---|
| 39·90 | 8·20 | 36·80 | 15·40. |

Wasserhaltige Silicate mit $R_2O_3$. Thon.

Im Thon von Klingenberg am Main fand H. Vohl (7) neben Spuren von Alkalien:

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | MnO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 49·367 | 30·103 | 3·896 | 0·379 | 0·006 | 0·013 | 16·236 | 100. |

Der braunrothe Thon der Zinnerzlagerstätte von Montebras (Creuse), in welchem der Montebrasit (siehe unter

(1) Min. Mitth. 1871, 112. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1218. — (3) Chem. News 24, 99. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 112; Jahrb. Min. 1871, 639. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 63, 699; Jahrb. Min. 1871, 404. — (6) Aus Contributions to the Mineralogy of Victoria in Jahrb. Min. 1871, 74. — (7) Dingl. pol. J. 199, 496.

Phosphaten) eingebettet vorkommt, enthält nach L. Moissenet (1) :

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $PO_5$ | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|
| 49·33 | 33·83 | 0·83 | 0·07 | 14·59 | 98·65. |

In einem Braunkohlenthone von Fohnsdorf, Steiermark, fand K. v. Hauer (2) neben Spuren von CaO und $Fe_2O_3$ :

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | MgO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|
| 59·2 | 14·0 | 6·2 | 20·3 | 99·7. |

Er vergleicht das Vorkommen mit den aus Serpentin entstandenen Thonen in Cornwall, die aber einen höheren Gehalt an MgO (18 bis 33 Proc.) besitzen.

G. vom Rath (3) analysirte einen Allophan (A.), der, äufserlich dem Hyalit ähnlich, in Stalactitenform bei Dehrn unweit Limburg, Nassau, vorkommt. Die Werthe unter B. entsprechen der Formel $Al_2O_3$, $SiO_2 + 5HO$ : Allophan.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | HO | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 23·53 | 37·73 | 1·92 | 36·86 | 100·04 | 2·079 |
| B. | 23·78 | 40·67 | — | 35·60 | 100 | — |

Als neuen Fundort für Comptonit giebt A. v. Reufs (4) Waltsch in Böhmen an. Wasserhaltige Silicate mit RO und $R_2O_3$. Comptonit.

L. J. Igelström (5) analysirte mehrere schwedische *Zeolithe* : Skolezit, Heulandit, Epistilbit.

1. Skolezit im Diabasporphyr von Lunddörrsfjäll, bildet weifse divergirende Nadeln.

2. Heulandit, blätterig, blafsroth; a) auf Kalkspathgängen im Diabasporphyr von Lunddörrsfjäll; b) in Chloritschiefer von Grufwåln.

3. Epistilbit (?), weifs, perlmutterglänzend auf Quarzgängen im Diabasporphyr von Lunddörrsfjäll.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 46·56 | 25·75 | 15·00 | 13·30 | 100.61 |
| 2a. | 57·00 | 16·25 | 8·90 | 17·40 | 99·55 |
| 2b. | 57·53 | 16·95 | 8·54 | 17·00 | 100·02 |
| 3. | 58·35 | 16·67 | 10·63 | 13·76 | 99·41. |

(1) Compt. rend. **72**, 827; Ann. min. [6] **20**, 17. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 205; Jahrb. Min. 1871, 176. — (3) Pogg. Ann. **144**, 398; Jahrb. Min. 1872, 875. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 262; Jahrb. Min. 1872, 221. — (5) Jahrb. Min. 1871, 360.

Desmin, Mesolith.

E. E. Schmid (1) führt die Schwankungen in den Desminanalysen auf Mengungen des Minerals mit anderen Zeolithen zurück. Die mit ausgesuchtem Materiale angestellten Untersuchungen (A. und B.) führten übereinstimmend auf die Formel (CaO, NaO), $SiO_3 + Al_2O_3$, $3SiO_3 + 6HO$ (für Kieselsäure $= SiO_3$). Ferner tritt Derselbe (2) für die Selbstständigkeit der Species Mesolith ein, fufsend auf die mit Descloizeaux's Messungen übereinstimmenden Winkelbestimmungen und die drei Analysen C. bis E., in denen der gefundene Wassergehalt sich Werthen genügend nähert, die als Functionen der Monoxyde nach der Formel :

$$\left.\begin{matrix} 2\left(1-\frac{1}{m}\right)CaO \\ \frac{2}{m}\ Na \end{matrix}\right\} SiO_3 + 2\,Al_2O_3,\ 3\,SiO_3 + 2\left(3-\frac{1}{m}\right)HO$$

berechnet werden.

A. *Desmin* von Stromöe. Härte = 3·5, spec. Gew. = 2·16. An Wasser verlor das Mineral in trockener Luft nach 9 Stunden 0·430 Proc., nach 5 Stunden bei 100° 1·634 Proc. — B. *Desmin* von Vagöe. Wasserverlust unter gleichen Verhältnissen wie bei A = 0·184 Proc. resp. 1·822 Proc. — C. und D. *Mesolithe* aus Island : C. Krystallstrahlen mit freien mikroskopisch mefsbaren Enden. Spec. Gew. = 2·18. D. feinstrahlig, spec. Gew. = 2·18. — E. *Mesolith* von Stromöe, mit dem Desmin A. verwachsen, feinstrahlig. Spec. Gew. = 2·16.

| | $SiO_3$ | $Al_2O_3$ [1] | CaO | MgO | NaO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 56·879 | 16·698 | 7·694 | 0·028 | 1·389 | 17·245 | 99·933 |
| B. | 56·300 | 17·633 | 7·497 | 0·051 | 2·094 | 17·362 | 100·937 |
| C. | 46·583 | 27·566 | 9·105 | 0·076 | 3·638 | 13·174 [2] | 100·142 |
| D. | 47·133 | 26·520 | 10·365 | 0·025 | 4·501 | 12·591 [2] | 101·135 |
| E. | 47·404 | 27·049 | 9·163 | 0·058 | 4·689 | 12·687 [2] | 101·050. |

[1]) Mit Spur von $Fe_2O_3$. [2]) Aus den Monoxyden berechnet.

Der Wasserverlust von C bis E betrug :

| | C. | D. | E. |
|---|---|---|---|
| im trockenen Luftstrom | 0·138 | 0·136 | 0·129 |
| beim Siedepunkt | 0·407 | 0·579 | 0·691 |
| bei halbstündiger schwacher Rothgluth | 12·943 | 13·190 | 13·355. |

(1) Pogg. Ann. **142**, 115. — (2) Pogg. Ann. **142**, 118.

F. Gonnard (1) publicirt die von Pisani ausgeführte Analyse eines Mesole aus dem basaltischen Mandelstein von Gignat bei Saint-Germain-Lembron, Auvergne. Mesole.

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | NaO | KO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 42·3 | 28·1 | 10·0 | 6·7 | Spur | 14·1 | 101·1. |

P. Herter (2) beschreibt Natrolith (sogen. Brevicit) als Umwandlungsproduct des Orthoklas von Brevig, Norwegen. Natrolith.

C. Rammelsberg (3) verwahrt sich gegen die von Kenngott (4) ausgegangenen Angriffe auf die Resultate Seiner Chabasitanalysen. Chabasit.

H. Guthe (5) bestimmte am Gmelinit von der Grube Samson bei Andreasberg P = 80°13′. Wegen physikalisch verschiedener Beschaffenheit der Flächen betrachtet Guthe das Mineral als rhomboëdrisch. Gmelinit.

Die bereits im vorigen Jahresbericht (6) erwähnten *Zeolithe* von Richmond, Victoria, analysirte C. Newbery (7). Herschelit, Philipsit.

1. *Herschelit* in grofsen undurchsichtigen Krystallen. 2. Durchsichtige tafelförmige Krystalle. 3. Durchscheinende hexagonale Pyramiden. 4. *Phillipsit.*

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | KO | NaO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 45·33 | 22·22 | 7·11 | 0·97 | 5·54 | 18·67 | 99·84 |
| 2. | 46·05 | 22·07 | 7·06 | 0·72 | 5·48 | 19·25 | 100·63 |
| 3. | 46·26 | 23·04 | 7·02 | 0·09 | 5·96 | 18·52 | 100·89 |
| 4. | 46·62 | 23·60 | 4·48 | 6·39 | 5·10 | 14·76 | 100·95. |

Im Stilbit wies L. Raab (8) Baryt nach. Stilbit.

Reynolds (9) fand im Harmotom von Strontian : Harmotom.

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | BaO | KO + NaO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|
| 48·02 | 17·42 | 20·17 | 0·62 | 13·77 | 100. |

(1) Compt. rend. 73, 1448. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 23, 267. — (3) Pogg. Ann. 142, 476. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1301. — (5) Aus 20. Jahresber. naturhist. Ges. zu Hannover in Jahrb. Min. 1871, 752. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1301. — (7) Aus Contributions to the Mineralogy of Victoria in Jahrb. Min. 1871, 75. — (8) Vgl. diesen Jahresber. S. 1129. — (9) Lond. geol. Soc. Quart. J. 27, 374; Jahrb. Min. 1872, 534.

Xanthophyllit.

Bei Gelegenheit Seiner Untersuchungen der mikroskopischen Einschlüsse des Xanthophyllits (1) publicirt P. v. Jeremejew (2) einige die älteren Angaben über dieses Mineral ergänzende Notizen, denen wir entnehmen, dafs der Xanthophyllit nicht nur in gelben Nüancen auftritt, sondern auch farblos, bräunlich, hellgrau und gelblichgrün. Härte = 5, bisweilen etwas geringer, spec. Gew. = 3·035 bis 3·062. Optisch einachsig.

Sericit.

Sericit aus einem Augengneifse von Pill bei Schwaz, Tirol, beschreibt A. Pichler (3). Eine unvollkommene Analyse Sennhofer's lieferte 3·02 Proc. HO, 10·73 KO, 1·64 $Fe_2O_3$, ungefähr 50 $SiO_2$ neben Thonerde, aber kein Natrn.

Diabantachronnyn.

A. Kenngott (4) ordnet Liebe's Diabantachronnyn (5) Seiner Chloritformel unter.

A. A. Julien (6) giebt eine vorläufige Notiz über ein neues Mineral, das in Pseudomorphosen nach Spodumen bei Chesterfield, Mass., Nordamerika, auftritt, eine Härte = 1·5 zeigt und folgende Zusammensetzung besitzt:

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | NaO | KO | HO | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|
| 55·9 | 27·7 | 10·5 | 4·5 | 2·0 | 2·696. |

Spuren von $Fe_2O_3$, MnO, CaO, LiO.

Silicate mit Titanaten und Boraten. Sphen.

A. Schrauf (7) beschreibt Sphenzwillinge aus dem Obersulzbachthale unfern Kriml im Pinzgau.

Guarinit.

V. v. Lang (8) fand, dafs Guiscardi's Guarinit (9) nicht tetragonal, sondern *rhombisch* krystallisire. An Formen wurden $\infty\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, 0P, $\infty P$, $\infty\breve{P}2$, $\infty\bar{P}2$

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1130. — (2) Jahrb. Min. 1871, 589; Mittheilung von G. Rose in Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 903. — (3) Jahrb. Min. 1871, 56. — (4) Jahrb. Min. 1871, 51. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1307. — (6) Am. Chemist [3] 1, 300. — (7) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 62, 704; Jahrb. Min. 1871, 404. — (8) Min. Mitth. 1871, 81; Jahrb. Min. 1872, 426. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1858, 717.

beobachtet; die Achsenelemente, die sich wegen Mangels geeigneter Flächen nicht vollständig bestimmen liefsen, ergaben a : b = 1 : 0·9892.

A. Schrauf (1) registrirt 40 am Axinit beobachtete Flächen und bespricht eine neue Aufstellung derselben. Ferner schildert Derselbe die Vorkommen von Poloma, Ungarn, und vom Onega-See. Am ersteren Fundort traten zwei Axinitgenerationen auf Thonschiefer mit Kalkspath, Hornblende, Amianth, Apatit, Kupfermineralien und gediegenem Gold auf, an der letzteren Fundstelle ist die jüngere Generation von Kalkspath eingehüllt, der sich zwischen den Krystallen des älteren Axinits gebildet hat. Axinit.

E. Bechi (2) fand in einem schwarzen Turmalin, aus dem Granite der toscanischen Insel Giglio stammend : Turmalin.

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | CaO | MgO | NaO | KO | $BO_3$ | Fl | Summe | Sp. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 36·71 | 31·57 | 9·30 | 8·51 | 0·64 | 0·49 | 2·83 | 0·70 | 5·56 | 1·85 | 98·16 | 3·15. |

V. v. Lang (3) bestimmte die Elemente des rhombischen Krystallsystems am Leukophan zu a : b : c = 1 : 0·9657 : 0·6707. Der tafelförmige Krystall liefs 0P, ∞P, 2P̄∞, ⅓P̄∞, P, 2P, P̄2, P̆2 erkennen. Spaltbarkeit nach 0P. Silicate mit Fluoriden u. Sulfuriden. Leukophan.

W. G. Hankel (4) untersuchte das thermoelektrische Verhalten des Topases. Das Auftreten eines wirklichen Hemimorphismus bezweifelt Er ähnlich wie P. Groth (5) und führt die als solcher gedeuteten Erscheinungen auf mangelhafte Centrodistanz der Flächen zurück. Topas.

G. vom Rath (6) publicirt eine umfangreiche Arbeit über das Krystallsystem des Humits. Das Verhältnifs der schon von Scacchi eingeführten drei Typen wird des Humit.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 712; Jahrb. Min. 1871, 410. — (2) Aus R. Comitato geol. d'Italia, Boll., in Jahrb. Min. 1872, 95. — (3) Min. Mitth. 1871, 81; Jahrb. Min. 1872, 426. — (4) Jahrb. Min. 1871, 287 aus den Abhandlungen d. k. sächs. Acad. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1310. — (6) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **5**, 321; Jahrb. Min. 1871, 684.

Humit. Näheren dahin definirt, dafs es nur unter Anwendung unnatürlich complicirter Ableitungszahlen gelingen würde, sämmtliche Formen auf *eine* Grundpyramide zurückzuführen, dafs dagegen innerhalb der einzelnen Typen blofs einfache Parameterwerthe auftreten. Doch besteht der Zusammenhang zwischen den Typen, dafs nur eine Verhältnifszahl, die der Hauptachse, geändert erscheint, $\bar{b}$ und $\breve{c}$ aber gleich gewählt werden können. Es ist nämlich $a : \bar{b} : \breve{c}$ :

| | | | |
|---|---|---|---|
| für die Krystalle des ersten | Typus | 4·40131 : 1·08028 : 1 |
| „ „ „ „ zweiten | „ | 3·14379 : 1·08028 : 1 |
| „ „ „ „ dritten | „ | 5·65883 : 1·08028 : 1 |

Zweiter und dritter Typus (letzterer der häufigste) zeigen Hemiëdrie. Im Ganzen führt vom Rath 135 Formen auf. Der chemische Unterschied der drei Typen besteht darin, dafs wenn man die fluorfreie Formel $Mg_8Si_3O_{14}$ oder $Mg_{48}Si_{18}O_{84}$ schreibt, im dritten Typus 2 O, im ersten 3 O und im zweiten 4 O durch Fl ersetzt sind, so dafs sich also die Hauptachse mit Zunahme des Gehalts an Fl verkürzt. — Die von uns bereits früher citirte Arbeit N. v. Kokscharow's (1) beweist die Zugehörigkeit des Chondrodits von Pargas zu dem *zweiten* Typus des Humits. — Demselben Typus beizuzählen sind nach einer späteren Arbeit G. v. Rath's (2) die Humite von Nya-Kopparberg in Schweden, die sich dort mit Pleonast und Malakolith in einem aus Bleiglanz, Kupfer- und Eisenkies bestehenden Gemenge finden.

Lasurstein. Ein pulveriges Mineral, mit kleinen Eisenkiestheilchen gemengt, von der Hirschegg-Alpe, Steiermark, ist nach J. Rumpf (3) vermuthlich Lasurstein.

Titanate. Perowskit. Bei einer optischen Untersuchung des von F. Hessenberg (4) beschriebenen Perowskitkrystalls (5) ergab sich,

(1) Jahresber. f. 1870, 1310. — (2) Pogg. Ann. **144**, 563; Jahrb. Min. 1872, 425. — (3) Aus den Mitth. des naturw. Vereins f. Steiermark in Verh. geol. Reichsanst. 1871, 176. — (4) Aus „Mineralogische Notizen“ in Jahrb. Min. 1871, 640. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1018.

dafs derselbe doppelbrechend und zwar optisch-einachsig sei. Da aber eine Revision der Messungen unzweifelhaft den tesseralen Charakter der Krystalle bestätigte, so kann dieser Widerspruch zwischen optischem Verhalten und Krystallsystem nur in einer inneren Umsetzung der Substanz, in einer Art Paramorphose seinen Grund haben. — G. vom Rath (1) bestätigt die Zugehörigkeit des Perowskits zum tesseralen System durch Messungen an einem zweiten Krystalle.

J. P. Lesley (2) stellt bei Gelegenheit einer eingehenderen Beschreibung des Titaneisenvorkommens von Greensboro, Nord-Carolina, Nordamerika, folgende Analysen zusammen, bei deren Reproduction einige Zahlen des besseren Vergleichs halber umgerechnet wurden : Titaneisen.

| | $Fe_3O_4$ | $TiO_2$ | $Mn_2O_3$ | $Cr_2O_3$ | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | MgO | X[1]) | Y[2]) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 46·91 | 2·63 | | | nicht bestimmt | | | | | — |
| 2. | 60·03 | 16·06 | | | „ | „ | | | | — |
| 3. | 79·78 | 12·08 | 0·28 | 0·32 | 0·75 | 4·62 | 0·13 | 2·04 | — | — |
| 4. | 84·27 | 4·95 | — | — | — | 4·81 | 0·24 | — | 1·66 | 3·25 |
| 5. | 82·68 | 8·72 | 0·42 | 0·40 | 1·89 | 3·93 | 0·17 | 1·36 | — | — |
| 6. | 81·30 | 12·82 | Spur | Spur | 1·04 | 3·87 | 0·64 | 0·49 | 0·34 | — |
| 7. | 83·42 | 8·65 | 0·12 | 0·83 | 1·50 | 2·90 | 0·75 | 2·02 | — | — |
| 8. | 79·14 | 13·74 | 0·69 | Spur | 0·52 | 4·50 | 0·72 | 0·54 | — | — |

1) Wasser. 2) Unlösliche, der abgeschiedenen Titansäure beigemengte Substanz. Spuren von S in 4 und 6, von P in 7, von V in 3.

Analytiker: Nr. 1 bis 3. F. A. Genth; 4. J. B. Britton; 5. und 6. C. Elton Buck; 7. und 8. A. A. Fesquêt.

Als Resultate Seiner Untersuchungen der tantal- und niobhaltigen Mineralien stellt C. Rammelsberg (3) folgende Formeln auf : Tantalate und Niobate.

1. *Tantalit* und *Niobit* (Columbit) $\left\{\begin{matrix} nFeTa_2O_6 \\ FeNb_2O_6 \end{matrix}\right\}$ mit isomorphen Beimengungen der Salze $FeSnO_3$, $FeTiO_3$, $FeWO_4$.

(1) Pogg. Ann. 144, 595. — (2) Proceed. of the American Philosoph. Soc. 12, 139. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 874; Berl. Acad. Ber. 1871, 157, 406 u. 584; Instit. 1872, 58 u. 302.

2. *Tapiolit* ist quadratischer Tantalit.

3. *Polykras* und *Euxenit* sind nur als isomorphe Mischungen verschieden. Der krystallisirte Polykras enthält 4 Proc. Tantalsäure.

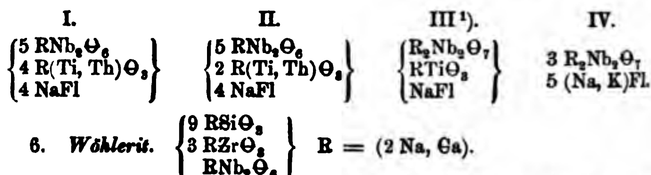


$$\text{Polykras}: \left\{\begin{matrix} 4\,R\bar{T}i\Theta_3 \\ RNb_2\Theta_6 \end{matrix}\right\} \qquad \text{Euxenit}: \left\{\begin{matrix} 2\,R\bar{T}i\Theta_3 \\ RNb_2\Theta_6 \end{matrix}\right\}$$

R = Y, Er, Ce, U, Fe. Ein gelegentlicher Wassergehalt ist unwesentlich.

4. *Fergusonit*, *Yttrotantalit*, *Tyrit*, *Bragit*. Eine Verbindung derselben Metalle nach der Formel $R_3Nb_2\Theta_8$. Der krystallisirte Fergusonit aus Grönland enthält 1 Ta gegen 12 Nb. Auch hier ist der Wassergehalt (bis 6 Proc.) eine secundäre Erscheinung.

5. *Pyrochlor*. Die verschiedenen Fundorte zeigen sehr verschiedene Zusammensetzung, in der nur R = Ca und Ce, sowie NaFl constant ist. Die Analysen ergaben folgende Formeln : I. Miask; II. Brevig, uranhaltig; III. Frederiksvärn, frei von Th und U, reich an Fe; IV. Kaiserstuhl.



I. $\left\{\begin{matrix} 5\,RNb_2\Theta_6 \\ 4\,R(Ti, Th)\Theta_3 \\ 4\,NaFl \end{matrix}\right\}$ II. $\left\{\begin{matrix} 5\,RNb_2\Theta_6 \\ 2\,R(Ti, Th)\Theta_3 \\ 4\,NaFl \end{matrix}\right\}$ III[1]. $\left\{\begin{matrix} R_2Nb_2\Theta_7 \\ RTi\Theta_3 \\ NaFl \end{matrix}\right\}$ IV. $\begin{matrix} 3\,R_2Nb_2\Theta_7 \\ 5\,(Na, K)Fl \end{matrix}$

6. *Wöhlerit*. $\left\{\begin{matrix} 9\,RSi\Theta_3 \\ 3\,RZr\Theta_3 \\ RNb_2\Theta_6 \end{matrix}\right\}$ R = (2 Na, Ca).

[1]) Mit Berücksichtigung der in Berl. Acad. Ber. 1871, 586 gegebenen Correctur.

Tantalit und Tapiolit.

In einer ausführlicheren Abhandlung (1) stellt Derselbe die folgenden Tantalit- und Tapiolitanalysen zusammen, welche wir, obgleich auf einige schon in früheren Jahrgängen Rücksicht genommen wurde, des Zusammenhangs wegen vollständig reproduciren :

1. Härkäsaari, Kirchspiel Tammela, Finnland. 2. Rosendal (Björkboda), Kirchspiel Kimito, Finnland. 3. Skogböle, Kimito. 4. Vom gleichen Fundort (Ixiolith). 5. Broddbo bei Fahlun. 6. Broddbo (angeblich). 7. *Tapiolit* von Sukkula, Kirchspiel Tammela, Finnland.

| | $Ta_2O_5$ | $Nb_2O_5$ | $SnO_2$ | FeO | MnO | X[1]) | Summe | Sp. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 76·34 | 7·54 | 0·70 | 13·90 | 1·42 | — | 99·90 | 7·384 |
| 2. | 70·53 | 13·14 | 0·82 | 14·30 | 1·20 | — | 99·99 | 7·277 |
| 3. | 69·97 | 12·26 | 2·94 | (14·83) | | — | 100 | 7·272 |
| 4. | 63·58 | 19·24 | 1·70 | 9·19 | 5·97 | 0·23 | 99·91 | 7·232 |
| 5. | 49·64 | 29·27 | 2·49 | 13·77 | 2·88 | 0·75 | 98·80 | 6·311 |
| 6. | 42·15 | 40·21 | 0·18 | 16·00 | 1·07 | — | 99·61 | 6·082 |
| 7. | 73·91 | 11·22 | 0·48 | 14·47 | 0·81 | — | 100·89 | 7·496. |

[1]) Glühverlust. Außerdem in 3. $TiO_2$ (nicht über 1 Proc.), in 5. Spur von $WO_3$, in 6. von CaO.

(1) Berl. Acad. Ber. 1871, 157; Pogg. Ann. **144**, 56.

Ferner publicirt Er (1) Pyrochloranalysen : Pyrochlor.

1. bis 4. Miask, spec. Gew. 4·350 bis 4·367. 5. Brevig, spec. Gew. = 4·220. 6. und 7. Frederiksvärn, spec. Gew. = 4·228.

| | $Nb_2O_5$ | $TiO_2$ | $ThO_2$ | CeO[1] | CaO | MgO | FeO[2] | UO | NaO | F | X[3] | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 53·60 | 10·57 | 7·79 | 7·17 | 13·17 | 0·33 | 2·01 | — | 5·40 | n. best. | — | — |
| 2. | 52·90 | 9·39 | 15·01 | | 13·38 | 0·18 | 1·42 | — | 4·60 | „ | — | — |
| 3. | 53·07 | 10·18 | 7·84 | 6·75 | 15·54 | 0·24 | 2·10 | — | 5·06 | „ | — | — |
| 4. | n. best. | 11·76 | n. best. | 7·06 | 14·75 | 0·14 | n. best. | — | n. best. | „ | 0·70 | — |
| 5. | 58·27 | 5·38 | 4.96 | 5·50 | 10·93 | — | 5·58 | | 5·81 | 3·75 | 1·58 | 101·16[4]) |
| 6. | 60·65 | | — | 6·60 | 16·62 | n. best. | 9·79 | — | 8·12[5]) | 2·90 | 1·39 | 101·52 |
| 7. | 47·13 | 13·52 | — | 7·30 | 15·94 | 0·19 | 10·03 | — | nicht bestimmt. | | | |

[1]) Incl. La und Di. [2]) Incl. Mn. [3]) Glühverlust. [4]) Nach Reduction des NaO zu Na = 99·79. [5]) Na nicht NaO.

Auch A. Knop (2) liefert eine neue Analyse (A.) des Pyrochlors aus dem Kalke von Scheelingen, Kaiserstuhlgebirge. — Im Gegensatze zu den Angaben Bromeis' kann Er weder Th noch M nachweisen, eben so wenig die für andere Pyrochlore charakteristische $TiO_2$. — C. Rammelsberg (3) bestätigt diese Resultate und liefert Seinerseits die unter B. mitgetheilte theilweise Analyse, deren Material ein spec. Gew. = 4·563 hatte. Sind die Alkalien als Fluorüre vorhanden, so müfste das Mineral 6·32 Proc. F enthalten, was Knop für möglich hält, obgleich Ihm eine directe Bestimmung blofs 1·85 Proc. ergab.

| | $Nb_2O_5$ | CeO . LaO | | CaO | FeO | MnO | NaO | KO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 61·90 | 10·10 | | 16·00 | 1·80 | 0·40 | 7·52 | 4·23 | 101·95 |
| B. | 62·46 | 6·69 | 3·00 | nicht bestimmt. | | | | | |

Einer Fortsetzung der Rammelsberg'schen Arbeit (4) entnehmen wir folgende Analysen : Yttrotantalit u. s. w., Euxenit.

1. bis 5. *Yttrotantalit*, 1. gelb von Ytterby, 2. bis 4. braunschwarz von Ytterby, 5. grau von Gamle Kårarfvet.

6. und 7. *Tyrit* von Helle bei Arendal.

8. *Bragit* von Helle bei Arendal.

9. *Fergusonit* aus Grönland.

10. und 11. *Polykras*, 10. krystallisirt, 11. derb; beide von Hitterö.

12. bis 14. *Euxenit*, 12. Alvö bei Arendal, 13. Mörefjär bei Arendal. 14. Eydland bei Lindesnäs.

(1) Berl. Acad. Ber. 1871, 157; Pogg. Ann. **144**, 191. — (2) Zeitschr. geol. Ges. **23**, 656; Jahrb. Min. 1872, 534. — (3) Berl. Acad. Ber. 1871, 584. — (4) Berl. Acad. Ber. 1871, 406.

Yttrotantalit u. s. w., Euxenit.

| | $Ta_2O_5$ | $Nb_2O_5$ | $TiO_2$ | $SnO_2$ | $WO_3$ | YO | ErO | CeO | (La, Di)O | UO | FeO | CaO | MgO | HO | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 27·04 | 28·14 | — | — | — | 24·45 | 8·26 | — | — | 2·13 | 0·72 | 4·17 | — | 5·12 | 100·03 | 4·774 |
| 2. | 8·73 | 40·16 | — | 0·91 (SnO₂ + WO₃) | | 38·26 (YO + ErO) | | — | — | 1·98 | 3·09 | 3·40 | — | 4·47 | 101·00 | 5·056 |
| 3. | 9·53 | 39·93 | — | 0·23 | 0·21 | 26·25 | 11·79 | 1·79 | — | 1·20 | 0·60 | 3 04 | — | 5·20 | 99·77 | 4·751 |
| 4. | 49·85 ($Ta_2O_5$ + $Nb_2O_5$) | | — | — | — | 38·01 (YO + ErO) | | — | — | 2·91 (UO + FeO) | | 3·29 | — | 6·19 | 100·25 | 4·650 |
| 5. | 43·44 | 14·41 | — | — | — | 28·81 | 1·73 | 0·47 | — | 1·56 | 1·51 | — | — | 7·14 | 39·07 | 4·306 |
| 6. | — | 45·82 | — | 0·45 | — | 18·69 | 11·71 | 5·70 | 3·56 | 6·21 | 1·50 | 2·39 | — | 4·88 | 100·91 | 4·767 |
| 7. | — | 45·60 | — | 0·45 | — | 22·31 | 13·97 | 3·03 | 1·51 | 5·38 | 0·82 | 2·05 | — | 4·88 | 100·00 | 4·858 |
| 8. | 2·04 | 43·36 | — | 0·83 | — | 22·68 | 13·95 | 3·33 (CeO + (La, Di)O) | | 8·16 | — | 1·93 | 0·28 | 4·18 | 100·74 | 5·267 |
| 9. | 6·30 | 44·45 | — | 0·47 | 0·15 | 24·87 | 9·81 | 2·00 | 5·68 | 2·58 | 0·74 | 0·61 | — | 1·49 | 99·10 | 5·577 |
| 10. | 4·00 | 20·35 | 26·59 | — | — | 23·32 | 7·53 | 2·61 | — | 7·70 | 2·72[1]) | — | — | 4·02 | 98·84 | — |
| 11. | — | 25·16 | 29·09 | — | — | 23·62 | 8·84 | 2·94 | — | 5·62 | 0·45[1]) | — | — | 3·00 | 98·72 | 4·972 |
| 12. | — | 35·09 | 22·16 | — | — | 27·48 | 3·40 | 3·17 | — | 4·78 | 1·38 | — | — | 2·63 | 99·09 | 4·984-5·007 |
| 13. | — | 34·59 | 23·46 | — | — | 16·63 | 9·06 | 2·26 | — | 8·55 | 3·49 | — | — | 3·47 | 101·54 | 4·672 |
| 14. | — | 33·39 | 20·03 | — | — | 14·60 | 7·30 | 3·50 | — | 12·12 | 3·25 | 1·36 | — | 2·40 | 98·77[2]) | 5·058-5·108 |

[1]) Manganhaltig. [2]) Incl. 0·82 KO und NaO.

Eine abweichende Euxenitanalyse lieferte C. Jehn (1). Das Mineral stammte von der Insel Hitterö bei Flekkefjord in Lister. Die Mittelwerthe aus drei Analysen ergaben :

| $Nb_2O_5$ | $TiO_2$ | $Al_2O_3$ | FeO | CaO | CeO | YO | UO | MgO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 18·37 | 34·90 | 5·41 | 2·54 | 1·63 | 8·43 | 13·20 | 7·75 | 3.92 | 2·87 | 99·08. |

Wöhlerit.

Im Wöhlerit von Brevig fand C. Rammelsberg (2) :

| $Nb_2O_5$ | $SiO_2$ | $ZrO_2$ | CaO | FeO MnO | NaO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 14·41 | 28·43 | 19·63 | 26·18 | 2·50 | 7·78 | 98·93. |

Molybdate und Vanadinate. Wulfenit.

H. Höfer (3) beschreibt die Wulfenitvorkommen Kärnthens und macht darauf aufmerksam, dafs in Windisch-Kappel, dem gewöhnlich als Fundstelle angegebenen Orte Steiermarks, *kein* Wulfenit vorkommt.

In den rothen Wulfeniten von Rucksberg und Phenixville wies A. Schrauf (4) Chrom als vorherrschende Beimengung nach, wie von H. Rose für die von Rezbanya und aus Sibirien früher schon geschehen war und bezeichnet sie als *Chrom*wulfenite. Krystallographisch stimmen sie vollständig mit dem reinen Molybdänblei überein und trennen sich scharf vom Eosit.

Ilsemannit.

H. Höfer (5) beschreibt unter dem Namen Ilsemannit natürliches molybdänsaures Molybdänoxyd. Dasselbe findet sich in erdigen blauschwarzen Massen zwischen Schwerspath, innig mit Gyps gemengt in Bleiberg, Kärnthen. Die Entstehung schreibt Höfer der Einwirkung von $SO_3$ auf Wulfenit zu, um so mehr, da die Proben auf freie Schwefelsäure reagirten.

Eosit.

A. Schrauf (6) nennt ein quadratisch krystallisirendes

(1) Nach einer Jenaer Dissertation in Jahrb. Min. 1872, 319 und durch G. vom Rath mitgetheilt in Pogg. Ann. **144**, 595. — (2) Berl. Acad. Ber. 1871, 589. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1871, 80. — (4) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **63**, 184; Jahrb. Min. 1871, 637; Chem. News **23**, 230 u. 246; Lond. R. Soc. Proc. **19**, 451. — (5) Jahrb. Min. 1871, 566. — (6) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **63**, 176; Jahrb. Min. 1871, 163; Chem. News **23**, 230 u. 246; Lond. R. Soc. Proc. **19**, 451.

morgenrothes Mineral, auf Cerussit von Leadhills aufsitzend, Eosit und betrachtet es als eine Zwischenspecies zwischen Molybdän- und Vanadinblei. Die Krystalle zeigen 0P und P, letztere = 62°50'. Strich bräunlichgelb. Härte = 3.

Pucherit. A. Frenzel (1) beschreibt unter dem Namen Pucherit ein rhombisch krystallisirendes wasserfreies vanadins. Wismuthoxyd von Schneeberg. Zur folgenden Charakteristik wurden auch einige spätere ergänzende und berichtigende Notizen Frenzel's über die neue Mineralspecies herangezogen (2). An Flächen treten mehrere Pyramiden, die drei Flächenpaare, Säule und Brachydoma auf. Das glas- bis diamantglänzende Mineral spaltet nach 0P, ist undurchsichtig bis durchscheinend und zeigt lichte und dunkle Farbentöne von Roth und Braun. Härte = 4. Das spec. Gew. wurde einmal zu 5·91, durch anhängenden Quarz zu niedrig, ein zweites Mal zu 6·249 bei 24·5° bestimmt. Die Analyse ergab :

| $Bi_2O_3$ | $VO_5$ | $AsO_5$ | $PO_5$ | Summe |
|---|---|---|---|---|
| 73·16 | 22·19 | 3·66 | 1·84 | 100·85. |

Die Bildung des Minerals bringt Frenzel mit dem Umstand in Verbindung, dafs die Fundstelle desselben, der Pucherschacht, etwa 200 Jahre lang mit Torfmoorwasser erfüllt war, das möglicherweise das Vanadin zugeführt hat, ähnlich wie die durch einen verwandten Procefs entstandenen Raseneisensteine mitunter vanadinhaltig sind.

Descloizit, Vanadinit, Dechenit. A. Schrauf (3) untersuchte die Beziehungen zwischen Descloizit, Vanadinit und Dechenit. Von den beiden Varietäten des Vanadinits von Kappel ist die dunklere identisch mit dem Descloizit aus Peru, während die lichtere krystallographisch dem Descloizit, chemisch dem Dechenit

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 227 u. 353; Jahrb. Min. 1872, 97. — (2) Jahrb. Min. 1872, 514 u. 939. — (3) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 63, 167; Jahrb. Min. 1871, 638; Chem. News 23, 230 u. 246; Lond. R. Soc. Proc. 19, 451.

von Niederschlettenbach nahe verwandt ist. Descloizit ist isomorph mit Bleivitriol.

Wolframiate. Scheelit.

M. Bauer (1) publicirt eine Monographie über die morphologischen und paragenetischen Verhältnisse des Scheelits. An Formen beobachtete Er 22, darunter 13 neue, von welchen die Säulen der Grundreihe, der Gangreihe und 2 der Zwischenreihe deshalb besonders interessant sind, weil bisher noch gar keine prismatischen Gebilde am Scheelit bekannt waren. Als Grundform wählt Er aus Gründen der Spaltbarkeit und der Rücksichtnahme auf die mit Scheelit durch Isomorphie verknüpften Species eine Pyramide, deren Randkantenwinkel Er übereinstimmend mit Dauber zu 130°33′ annimmt, wodurch Naumann's P zu P∞ wird. Zu dem Winkelwerth bemerkt Er, daſs die Winkel der Krystalle selbst eines und desselben Fundorts bis zu 15′ schwanken. Unter den Fundorten sondert sich Traversella sofort von allen übrigen dadurch ab, daſs die Krystalle hier *eingewachsen* in Talkschiefer oder in Kalkspath vorkommen, so wie daſs stets P vorherrscht, während der pyramidale Typus aller aufgewachsenen Krystalle durch P∞ bestimmt wird. In Zinnwald und Altenberg ist der Scheelit offenbar die jüngste Bildung unter den gemeinsam auftretenden Mineralien, scheint aber seinerseits zweierlei nach Farbe und Krystalltypus verschiedenen Generationen anzugehören. Eben so zeigen die Scheelite vom Meiseberg bei Neudorf, Unterharz, Unterschiede, die wohl auf Verschiedenheit in der Zeit der Bildung, vielleicht unterbrochen durch eine Kalkspathgeneration, zurückzuführen sind. Die Krystalle von Schlaggenwalde lassen die schalige Bildung am besten erkennen, oft den bekannten Kappenquarzen vollkommen ähnlich. An Combinationen der Form P∞, P ist P in der oberflächlichen Schicht

(1) Württemb. Jahreshefte 27, 129; Pogg. Ann. 142, 452; Jahrb. Min. 1871, 879.

intensiv schwarz gefärbt, während der Kern und die Flächen P∞ weiſse Farbe zeigen.

Wolfram. Plücker y Rico (1) analysirte Wolfram (Blumit) vom Gange Nuestra Señora de la Cárcel bei Morococha, 18 Meilen ONO von Lima. Das Mineral findet sich in Nadeln und durch ∞$\bar{P}$∞ bestimmten Tafeln auf einem wesentlich aus Quarz, Fahlerz (Sandbergerit), Zinkblende und Eisenkies gebildeten Gange :

| $WO_3$ | MnO | Fe | Summe |
|---|---|---|---|
| 74·00 [1]) | 24·51 | 1·49 | 100 |
| 75·12 | 23·21 | 1.42 | 99·75. |

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

Wasserfreie Phosphate. Montebrasit. Einer von Des Cloizeaux unter dem Namen Montebrasit eingeführten Mineralspecies sei erst im nächsten Jahresbericht Erwähnung gethan, da die sich an diese Arbeit anschlieſsende Discussion in das Jahr 1872 fällt.

Pyromorphit. Th. Petersen (2) fand in einem Pyromorphit vom Gange Friedrich Christian zu Schapbach, Schwarzwald, neben Spuren von Fl solche von CuO, offenbar dem färbenden Princip des schön apfelgrünen Minerals. Spec. Gew. = 6·416 bei 20° :

| $PO_5$ | $AsO_5$ | PbO | CaO | Pb | Cl | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 16·25 | 0·61 | 68·60 | 3·28 | 7·95 | 2·62 | 99·31. |

Apatit. J. Strüver (3) beschreibt neue Fundorte und neue Flächen italienischer Apatite. — A. Schrauf (4) publicirt krystallographische Einzelnheiten über dasselbe Mineral. Als ersten ungarischen Fundort für *krystallisirten* Apatit giebt Er (5) Poloma an, wo sich derselbe als jüngste Bildung auf Axinit findet. — Am Apatit vom Obersulzbach-

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 183. — (2) Jahrb. Min. 1871, 393. — (3) Aus : Note mineralogiche in Jahrb Min. 1871, 751. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 63, 745; Jahrb. Min. 1871, 515. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 63, 754; Jahrb. Min. 1871, 516.

thale im Pinzgau beobachtete C. Klein (1) die vollflächige Entwicklung von $3P^{3}/_{2}$, von $\infty P^{3}/_{2}$ an solchem von der Fibia; die erstere Form beschreibt A. Schrauf (2) auch von Schlaggenwald.

Phosphorit. Phosphorite aus Russisch- und Oesterreichisch-Podolien und der Bukowina (3) analysirte F. Schwackhöfer (4). Die unter A. und B. reproducirten Analysen beziehen sich nebst 25 anderen, hinsichtlich deren wir auf das Original verweisen müssen, auf Kugeln, die einem silurischen Thonschiefer in Russisch-Podolien (vergleiche unter Geologie) eingelagert sind. Betreffs ihrer Entstehung nimmt Schwackhöfer die Präexistenz von Kalkspath an, der sich in Apatit umwandelt, und stützt Seine Meinung durch Experimente und durch die Beobachtung des Auftretens von Kalkkernen (unvollkommen infiltrirten Kugeln (B.). Der kohlensaure Kalk entstammt überlagernden Kreidegesteinen, die umwandelnden Phosphorsäureverbindungen dem Schiefer selbst :

A. Vollkommen infiltrirte Kugel : 1. äufsere, 2. innere Zone. B. Unvollkommen infiltrirte Kugel : 1. äufsere, 2. innere Zone, 3. Kern.

| | $3CaO.PO_5$ | $PO_5$ | CaFl | $CaO, CO_2$ | $Fe_2O_3$ | $KO, SiO_2$ | $NaO, SiO_2$ | $Al_2O_3.3SiO_2$ | $SiO_2$ | X [1]) | HO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. 1. | 79·70 | 0·03 | 6·16 | 0·68 | 2·65 | 0·26 | 0·46 | 3·99 | 4·54 | 1·39 | 0·72 |
| 2. | 87·61 | 0·29 | 7·29 | 0·61 | 1·06 | — | — | 1·01 | 0·32 | 0·79 | 0·53 |
| B. 1. | 82·66 | 0·03 | 6·42 | 1·95 | 1·24 | 0·51 | 0·67 | 0·55 | 2·68 | 1·60 | 0·57 |
| 2. | 83·33 | 0·43 | 6·85 | 5·27 | 1·80 | 0·33 | 0·44 | — | 0·87 | 0·89 | 0·38 |
| 3. | 53·70 | 0·96 | 4·58 | 37·02 | 1·35 | 0·24 | 0·32 | — | 0·25 | 0·78 | 0·31. |

[1]) Organische Substanz.

Summen : A. 1. = 100·58; 2. = 100·08 incl. 0·57 $MnO_2$; B. 1. = 99·91 incl. 1·08 $FeS_2$; 2. = 100·59; 3. = 99·51.

Im Gegensatze zu diesen Phosphoriten gehören die der Bukowina und Ostgaliziens der Kreideformation an und bilden eine aus unförmlichen Knollen, Muscheln und

(1) Jahrb. Min. 1871, 485. — (2) Min. Mitth. 1871, 106; Jahrb. Min. 1872, 427. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1234. — (4) Jahrb. geol. Reichsanst. 21, 211; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 63, 309.

Phosphorit. fossilem Holze (siehe unter Versteinerungsmitteln) bestehende, 2 bis 4 Zoll mächtige Schichte im Grünsand. Partialanalysen ergaben folgende Werthe :

1. Grünsand oberhalb des Phosphoritbandes; 2. unterhalb desselben; 3. Durchschnittsprobe des Phosphorits.

| | $PO_5$ | $CO_2$ | Unlöslicher Rückstand | Sonstige Bestandtheile |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·53 | Spur | 87·70 | 11·36 |
| 2. | 0·39 | 4·20 | 87·20 | 8·21 |
| 3. | 23·82 | 7·10 | 17·90 | 51·18. |

A. Bobierre (1) publicirte mehrere theilweise Analysen von Phosphorit aus der Juraformation der Departements Tarn-et-Garonne und Lot. Da sie sich wesentlich auf Bestimmung des Gehalts an Phosphorsäure beschränken, sei von einer Reproduction Umgang genommen. — L. Gruner (2) beschreibt das Vorkommen der Phosphatknollen im Gault der Perte du Rhône.

Staffelit. Im weiteren Verlaufe der Discussion über die Selbstständigkeit der Species Staffelit (3) publicirt Th. Petersen (4) folgende Analyse eines gelben erdigen Phosphorits (Staffelits) von Katzenellenbogen, Nassau :

| $SiO_2$ | $PO_5$ | $CO_2$ | Fl | J | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | HO | Summe | X[1]) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1·76 | 37·04 | 2·48 | 4·27 | 0·09 | 2·51 | 52·07 | 0·26 | 2·23 | 102·71 | 100·90. |

[1]) Corrigirte Summe nach Abzug von 1·81 O für F und J.

Außerdem Spuren von Cl, $SO_3$, $Al_2O_3$, $Cr_2O_3$, NaO und KO.

Wasserhaltige Phosphate. Vivianit. J. Rumpf (5) beschreibt Vivianit krystallisirt in Knochen, so wie erdig in Thon von Köflach und Voitsberg, Steiermark.

Ehlit. A. H. Church (6) analysirte ein Kupferphosphat

(1) Compt. rend. 73, 1861. — (2) Bull. soc. géol. de France 28, 62; Jahrb. Min. 1871, 940. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1233; f. 1870, 1317. — (4) XI. Bericht d. Offenbacher Vereins für Naturkunde; Jahrb. Min. 1872, 96. — (5) Aus den Mittheil. des naturw. Vereins f. Steiermark in Verh. geol. Reichsanst. 1871, 176. — (6) Chem. News 24, 239.

(Breithaupt's Ehlit?) aus Cornwall, wo es sich in kleinen Krystallen auf Quarz vorfindet. A. giebt die gefundenen, B. die durch die Formel 5 CuO, $PO_5$ + 2 HO geforderten Werthe :

| | CuO | $PO_5$ | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|
| A. | 66·61 | 24·51 | 8·88 | 100 |
| B. | 66·98 | 23·92 | 9·10 | 100. |

Th. Petersen (1) publicirt Analysen Seines Coeruleolactins (2) und des von Breithaupt Variscit genannten Phosphats von Mafsbach, Sachsen. Den letzteren fand Er im Gegensatze zu der gewöhnlichen Angabe nicht amorph, sondern krystallinisch, und ist geneigt, ihn mit A. Damour's Kallais zu identificiren, worin Ihm, wie hier anticipando mitgetheilt sei, A. Kenngott (3) beistimmt : Coeruleolactin, Variscit.

1. Analyse des Coeruleolactins. Spec. Gew. einmal zu 2·598 bei 18°, ein zweitesmal zu 2·552 bei 19° bestimmt. Härte = 5. Spur von ZnO, Fl, $CO_2$.

2. Nach Abzug der Kieselsäure, des $Fe_2O_3$ als Brauneisenstein, des CuO, CaO und MgO als Phosphate.

3. Werthe der Formel 3 $Al_2O_3$, 2 $PO_5$ + 10 HO.

4. Werthe der Formel 3 $Al_2O_3$, 2 $PO_5$ + 12 HO (Wawellit).

5. Werthe der Formel 2 $Al_2O_3$, $PO_5$ + 5 HO (Kalait).

6. Analyse des Variscits. Spec. Gew. = 2·408 bei 18°. Härte = 5. Spur von FeO. Das von Plattner als Bestandtheil angegebene AmO konnte nicht nachgewiesen werden.

7. Werthe der Formel $Al_2O_3$. $PO_5$ + 4 HO.

| | $SiO_2$ | $PO_5$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CuO | CaO | MgO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. Coerul. (gef.) | 1·82 | 36·33 | 35·11 | 0·93 | 1·40 | 2·41 | 0·20 | 21·23 | 99·43 |
| 2. „ (corr.) | — | 37·04 | 39·34 | — | — | — | — | 23·62 | 100·00 |
| 3. „ (ber.) | — | 36·74 | 39·97 | — | — | — | — | 23·29 | 100·00 |
| 4. Wawellit (ber.) | — | 35·11 | 38·19 | — | — | — | — | 26·70 | 100·00 |
| 5. Kalait (ber.) | — | 32·42 | 47·03 | — | — | — | — | 20·55 | 100·00 |
| 6. Variscit (gef.) | — | 44·05 | 31·25 | 1·21[1]) | — | 0·18 | 0·41 | 22·85 | 99·95 |
| 7. „ (ber.) | — | 44·80 | 32·49 | — | — | — | — | 22·71 | 100·00. |

[1]) Mit $Cr_2O_3$.

(1) Jahrb. Min. 1871, 358; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 88. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1319. — (3) Jahrb. Min. 1872, 193.

Andrewsit. Andrewsit nennt N. St. Maskelyne (1) ein Phosphat von Cornwall, äufserlich dem Wawellit sehr ähnlich, das 10 bis 11 Proc. Kupfer enthält und der Formel $3(Fe_2O_3, PO_5 + F_2O_3, 3HO) + 3CuO, PO_5$ entspricht, wobei jedoch ein Theil des Eisens als Oxydul vorhanden ist. Spec. Gew. = 3·475.

Arseniate. Bleiarseniat. Eine grauliche krystallinische Masse von Aïn Safra, Provinz Constantine, hält Flajolot (2) für ein inniges Gemenge eines chlorhaltigen Bleiarseniats mit Zinkcarbonat. Er fand :

| $AsO_5$ | PbO | PbCl | $ZnO, CO_2$ | $MnO, CO_2$ | $CaO, CO_2$ | $MgO, CO_2$ | X [1]) | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 18·30 | 53·60 | 8·55 | 13·50 | 1·10 | 1·70 | 0·70 | 2·20 | 99·65. |

[1]) Quarz und Eisenoxyd.

Pitticit. In einem Pitticit von Redruth, Cornwall, fand A. H. Church (3) die unter A. aufgeführten Mengen an Bestandtheilen. Unter der Annahme, dafs alles bei 100° ausgetriebene Wasser hygroskopisch sei, wurden die Werthe B. durch Umrechnung gefunden :

| | HO bei 100° | HO bei 175° | X [1]) | $Fe_2O_3$ | $AsO_5$ | $PO_5$ | $SO_3$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 8·76 | 7·53 | 8·63 | 32·54 | 33·99 | 1·27 | 7·28 | 100 |
| B. | — | 17·71 | | 35·67 | 37·25 | 1·39 | 7·98 | 100. |

[1]) Glühverlust.

Antimoniate. Eisenantimoniat. Flajolot (4) analysirte eine zweite Probe Seines Eisenantimoniats (5) von Nador, Provinz Constantine :

| $SbO_5$ | $Fe_2O_3$ | $AsO_5$ | $Al_2O_3$ | PbO | CuO | X [1]) | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 59·30 | 33·40 | 2·50 | 1·30 | 0·45 | Spur | 3·05 | 100·00. |

[1]) Glühverlust.

Wasserfreie Carbonate. Weifsbleierz. V. v. Zepharovich (6) beschreibt Weifsbleierzkrystalle von Kirlibaba in der Bukowina, die unter anderen Formen die neue Pyramide $\grave{P}\,{}^7/_3$ zeigen und von Ihm zu Controlmessungen benutzt wurden. — Ueber russische Vor-

(1) Chem. News **24**, 99. — (2) Ann. min. [6] **20**, 29. — (3) Chem. News **24**, 135. — (4) Ann. min. [6] **20**, 29. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1281. — (6) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **63**, 439.

kommnisse berichtet N. v. Kokscharow (1). An neuen Formen wurden gefunden $\frac{1}{4}P$, $5\breve{P}\infty$, $6\breve{P}\infty$ und $7\breve{P}\infty$, ferner Zwillinge nach dem neuen Gesetze : Zwillingsebene eine Fläche von $\infty\breve{P}3$. Die Bestimmung der Achsenverhältnisse ergab mit den von Mohs und Haidinger angegebenen sehr nahe übereinstimmende Werthe. Weifsbleierz.

R. v. Reufs (2) beschreibt einen für Böhmen neuen Typus von Aragonitkrystallen von Waltsch. Dieselben zeigen kleine sechsseitige Säulen mit deutlichen Demarcationsrinnen und gehen in traubige und kugelige Gestalten über. Sie überdecken theils den Hyalit, theils werden sie von ihm überlagert; mitunter ist derselbe auch in das Innere der Krystalle eingedrungen. — Ferner beschreibt A. Schrauf (3) neue Formen an Aragoniten. Aragonit.

Seltene Kalkspathformen (R4, — 4R) fand G. vom Rath (4) an Krystallen von Alston Moor, Cumberland, und F. Hessenberg (5) an solchen von Bleiberg. — L. Meyn (6) und G. Rose (7) schildern Kalkspathzwillinge von einem in verwitterndem Stinksteinschiefer aufsetzenden Gange bei Lieth unweit Altona. Kalkspath.

Einen Kalksinter, Zersetzungsproduct des Basaltes vom Mullwitzer Berg (Schlesien), analysirte R. Büttner (siehe Basalt).

J. Niedzwiedzki (8) beschreibt sogenannten *krystallisirten Sandstein* (— 2R) von Mährisch-Ostrau (9). Die Krystalle enthalten 47 Proc. Sand.

In einem sehr eisenreichen Dolomit, der Quarzpar- Dolomit.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **16**, 422; Jahrb. Min. 1872, 425. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 262; Jahrb. Min. 1872, 221. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 784. — (4) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **5**, 438; Jahrb. Min. 1871, 639. — (5) Aus „Mineralogische Notizen“ in Jahrb. Min. 1871, 639. — (6) Zeitschr. geol. Ges. 1871, 456. — (7) Zeitschr. geol. Ges. 1871, 464. — (8) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 304; Jahrb. Min. 1872, 328. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1244.

thieen, im Phyllit von Wattens (Tirol) eingeschlossen, durchsetzt, fand A. Pichler (1) :

| FeO | CaO | MgO | Härte | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|
| 20·3 | 27·2 | 10·2 | 3·5 | 3·07. |

Eisenspath. In einer Arbeit über Englands Eisenerze publicirt W: B. Potter (2) eine von J. Pattinson ausgeführte Analyse des Erzes der Cleveland Hills, Yorkshire, das in den letzten Decennien das wichtigste Eisenerz Englands geworden ist, indem beinahe 30 Proc. des insgesammt producirten Eisens aus ihm hergestellt wird. Das blaugrüne Erz zeigt oolithische Structur und ist reich an Petrefacten :

| FeO | $Fe_2O_3$ | MnO | $Al_2O_3$ | CaO | MgO | $SiO_2$ | $CO_2$ | S | $PO_5$ | X [1]) | HO [2]) | HO [3]) | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 34·04 | 3·74 | 0·38 | 9·32 | 5·08 | 3·65 | 10·04 | 20·09 | 0·13 | 1·13 | 0·36 | 2·53 | 9·50 | 99·99. |

1) Organische Substanz. 2) Gebunden. 3) Bei 100°.

Zinkspath. E. Ludwig (3) fand im derben Zinkspath von Raibl, Kärnthen :

| $CO_2$ | $SiO_2$ | ZnO | $Fe_2O_3$ | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|
| 31·32 | 0·27 | 59·59 | 7·42 | 1·44 | 100·04. |

Eisenzinkspath. Eine grauliche, undeutlich schieferige Masse von Aïn-Safra, Provinz Constantine, betrachtet Flajolot (4) als eine thonige Varietät des Monheim'schen Eisenzinkspathes (5). Die Analyse ergab :

| ZnO, $CO_2$ | FeO, $CO_2$ | MnO, $CO_2$ | CaO, $CO_2$ | MgO, $CO_2$ | X [1]) | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 43·05 | 28·50 | 5·10 | 2·05 | 2·10 | 19·20 | 100·00. |

1) Thon.

Plumbocalcit. H. Höfer (6) beschreibt Plumbocalcit von Bleiberg, Kärnthen. Das Mineral findet sich in bis 4 mm grofsen Rhomboëdern (A.), die mit einem seidenglänzenden Ueberzug (B.) bedeckt sind, auf einem gelblichen krystallinischen Kalke (C.). Die Analysen sind von R. Schöffel ausgeführt.

(1) Jahrb. Min. 1871, 620. — (2) Am. Chemist [2] 3, 8. — (3) Min. Mitth. 1871, 55. — (4) Ann. min. [6] 20, 30. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1224. — (6) Im Ausz. Jahrb. Min. 1871, 80.

| | $CaCO_3$ | $PbCO_3$ | $ZnCO_3$ | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|
| A. | 75 85 | 23·75 | — | 99·60 | — |
| B. | 85·84 | 14·13 | — | 99·97 | 2·92 |
| C a. | 94·18 | 4·83 | 0·94 | 99 95 | 2·881 |
| b. | 87·86 | 9·12 | 2·76 | 99·74 | — |
| c. | 95·02 | 2·42 | 2·47 | 99·91 | — |

Nach F. v. Kobell (1) kommt Bismutit in S. Jaõ di Madureira bei Ant. Dias abaira, Brasilien, in grünlichen Stückchen, unter denen sich prismatische, vielleicht pseudomorphe Krystalle finden, mit Joseït (Tellurwismuth) vor. Spec. Gew. = 5·66. H. Höfer (2) beschreibt dasselbe Mineral aus Kärnthen. Bismutit.

A. Cossa (3) fand eine Zinkblüthe, welche in Begleitung von Zinkspath zu Auronzo, Lombardei, vorkommt, zusammengesetzt aus: Wasserhaltige Carbonate. Zinkblüthe.

| $CO_2$ | ZnO | HO | Summe |
|---|---|---|---|
| 14·546 | 73·210 | 11·832 | 99·588 |

und giebt ihr die Formel $4 ZnO, 3 CO_2 + 3 HO$.

A. Schrauf (4) liefert eine umfassende krystallographische Monographie der Kupferlasur von Chessy, Nertschinsk (5), Wassenach am Laacher See, Adelaide (Australien) und Aroa (Venezuela). Er macht auf die Möglichkeit aufmerksam, den Epidotkrystallen eine Stellung und Deutung zu geben, dafs zwischen ihnen und denen der Kupferlasur Isomorphie besteht. Ferner bespricht Er die paragenetischen Verhältnisse der Kupferlasurvorkommnisse, namentlich desjenigen von Chessy. Im Tiefsten liegt Aphanit mit Kupferkies; gegen den überlagernden Bunt- Kupferlasur.

(1) Münch. Acad. Ber. 1871, 167; Jahrb. Min. 1871, 938. — (2) Jahrb. Min. 1871, 59. — (3) Gazz. chim. ital. 1871, 43; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 412; aus Atti della Reale Accad. delle Scienze di Torino in Jahrb. Min. 1871, 412. — (4) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 64, 123; Jahrb. Min. 1872, 92 u. 93. — (5) Mit der Richtigstellung dieses neuerdings angezweifelten Fundorts aus historischen und paragenetischen Gründen beschäftigt sich eine Abhandlung desselben Verfassers in Min. Mitth. 1871, 13.

sandstein hin zersetzt sich der Aphanit und führt Kupferglanz und Melaconit theils mit noch unzersetztem Kupferkies, theils mit Eisenkies gemengt. An den Buntsandstein ist Rothkupfererz gebunden, in den Klüften zu Malachit und Lasur umgewandelt. Am Ausgehenden fand sich der eiserne Hut.

Hydromagnesit.

G. Tschermak (1) beschreibt Hydromagnesit von Kraubat, Steiermark. Das Mineral kommt in feinen Krystallnadeln, in halbkugeligen Aggregaten und derb, theilweise mit Serpentin gemengt, vor. Der Prismenwinkel bestimmte sich zu 87°, scheint aber, entgegen Dana's Annahme, der ein monoklines System voraussetzte, einem *rhombischen* Prisma anzugehören. Die Nadeln sind mitunter mit einem Häutchen überzogen, das wohl den Beginn einer auch an den Aggregaten zu beobachtenden Umwandlung zu Serpentin signalisirt. Die Analyse ergab :

| $CO_2$ | MgO | HO | X[1]) | Summe |
|---|---|---|---|---|
| 35·71 | 44·02 | 19·74 | 0·99 | 100·46. |

[1]) Rückstand.

Borate. Boracit.

B. Schultze (2) fand makroskopische Boracitkrystalle in Stafsfurt, die in kleinen Gruppen und Drusen vorkommen und $\frac{O}{2}.\infty O\infty.\infty O$, selten $-\frac{O}{2}$ und $-\frac{2O2}{2}$, bisweilen $\infty O\infty$ vorwaltend, zeigen. Härte = 7, spec. Gew. = 2·90 bis 2·92. *Stafsfurtit* hält Schultze für mikrokrystallinischen Boracit.

Winkworthit (Silicoborocalcit).

Winkworthit nennt How (3) ein Mineral, das sich in farblosen durchsichtigen Knollen bis Nufsgröfse im Gyps von Winkworth, County Hants, Neuschottland findet. Die Werthe der beiden Analysen schwanken zwischen den Formeln 11 CaO, $SiO_2$, 9 $SO_3$, 3 $BO_3$, 20 HO und 11 CaO, $SiO_2$, 8 $SO_3$, 4 $BO_3$, 20 HO.

(1) Min. Mitth. 1871, 113. — (2) Jahrb. Min. 1871, 844. — (3) Phil. Mag. [4] 41, 270; Jahrb. Min. 1871, 754; Sill. Am. J. [3] 2, 150.

| | CaO | $SO_3$ | $SiO_2$ | $BO_3$[1]) | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 31·66 | 36·10 | 3·31 | 10·13 | 18·80 | 100 |
| 2. | 31·14 | 31·51 | 4·98 | 14·37 | 18·00 | 100. |

[1]) Durch Verlust bestimmt.

Wir anticipiren hierzu die Bemerkung A. Kenngott's (1), der rechnerisch beweist, daſs Gemenge von *Silicoborocalcit* und *Gyps* vorliegen, und zwar in 1. 77·87 Proc., in 2. 67·75 Proc. Gyps.

Ueber Kalinatronsulfat und Kupfersulfate als Producte der Fumarolenthätigkeit vergleiche Geologie. Wasserfreie Sulfate.

A. Schrauf (2) beschreibt eine Reihe neuer Flächen am Schwerspath von Přibram und hemimorph (3) entwickelte Krystalle von Felsöbánya, J. Strüver (4) formenreiche Krystalle mit zahlreichen Pyramiden von Vialas bei Villefort (Dép. Lozère). Schwerspath.

G. Rose (5) weist an einer Reihe von Anhydrit-Vorkommen die secundäre Natur dieses Minerals und die Wahrscheinlichkeit der Präexistenz von Gyps nach. Eine Wiederholung der Hoppe-Seyler'schen Versuche (6) führte Ihn zu der Wahrnehmung, daſs Erhitzen bei 100° in der offenen Schale schon Gypsblättchen mit Kochsalzlösung gekocht in Anhydrit umwandele, daſs Gypspulver und selbst eine mit gleicher Menge einer concentrirten Kochsalzlösung gekochte concentrirte Gypslösung prismatische Anhydritkrystalle liefere. Gleichzeitig beschreibt Er über zollgroſse Pseudomorphosen von Anhydrit von Sulz am Neckar, welche *deutliche Gypsformen* zeigen. — F. Hessenberg (7) liefert eine krystallographische Monographie des Anhydrits. Er bedient sich dabei einer Aufstellung der Formen, die sich mit der von Naumann adoptirten wie folgt vergleicht : Anhydrit.

(1) Jahrb. Min. 1872, 300. — (2) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 64, (199. — (3) Vgl. die Unters. von Reuſs, Jahresber. f. 1869, 1238. — 4) Aus Note mineralogiche im Jahrb. Min. 1871, 758. — (5) Berl. Acad. Ber. 1871, 363; Jahrb. Min. 1871, 934. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1866, 164. — (7) Aus „Mineralogische Notizen“ in Jahrb. Min. 1871, 510.

Anhydrit.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Hessenberg | 0P | $\infty\bar{P}\infty . \infty\breve{P}\infty$ | | $\breve{P}\infty$. | $\bar{P}\infty . P$ |
| Naumann | $\infty\breve{P}\infty$ | 0P | $\infty\bar{P}\infty$. | $\infty P$. | $\breve{P}\infty . P$. |

Nach Seinen Untersuchungen wird die basische Spaltungsfläche aller Anhydrite aus *sedimentären* Formationen nach dem Glühen perlmutterglänzend, nur der von K. v. Fritsch in Einschlüssen eines Lavenstroms auf Santorin entdeckte zeigt die Erscheinung nicht. Dafs künstliche Erhitzung hier keine Reaction eintreten läfst, ist erklärlich, da die Krystalle schon einem natürlichen Glühungsprocesse unterlegen sind; dafs aber dieser keine ähnliche Wirkung bereits hervorgebracht hat, beweist, dafs die betreffenden Anhydrite auf anderem Wege gebildet wurden, als die der Sedimentformationen. Die Achsenverhältnisse wurden aus zahlreichen Messungen abgeleitet zu $a : \bar{b} : \breve{c} = 1 : 0·999203 : 0·8925342$, aufserdem an den Krystallen von Santorin ein neues Zwillingsgesetz entdeckt, nach welchem $^1/_2 \breve{P}\infty$ als Zwillingsebene auftritt.

Wasserhaltige Sulfate. Gyps.

F. Scharff (1) bespricht die krystallogenetischen Verhältnisse des Gypses, besonders den Aufbau der linsenförmigen, der gebogenen und geknickten Krystalle. — Gypszwillinge von Shotover Hill bei Oxford und drei neue Flächen an einem Krystall vom Harz beschreibt A. Schrauf (2). — F. Hessenberg (3) schildert die theils linsenförmigen, theils tafelartigen Gypskrystalle von Wasenweiler am Kaiserstuhl. An neuen Flächen wurden an den stets als Zwillinge nach dem sogenannten Pariser Gesetze entwickelten Krystallen — $^1/_3 P\infty$ und $^3/_4 P ^3/_2$ entdeckt. Achsenverhältnisse und Neigungswinkel bestimmten sich wie folgt: Hauptachse : Klinod. : Orthod. = 0·60306128 : 1 : 1·450967.

Kieserit.

Ein von A. Simony im Hallstatter Salzlager aufgefundenes Mineral bestimmte G. Tschermak (4) als Kie-

(1) Aus den Abhandl. d. Senckenberg'schen Ges. in Jahrb. Min. 1871, 881. — (2) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **63**, 157. — (3) „Mineralogische Notizen“ in Jahrb. Min. 1871, 512. — (4) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **63**, 314; Jahrb. Min. 1871, 758.

serit. Dasselbe tritt in grobkörnigen gelblichen Massen auf, in deren Drusenräumen sich die monoklinen Krystalle ausgebildet haben. a : b : c = 0·91474 : 1 : 1·7445; $<$ ac = 88°53'. Der Habitus der Krystalle erinnert an Lazulith und wird durch — P und + P, untergeordnet ± 1/3 P, — P∞ und P∞ bestimmt. Härte über 3. Die Analyse ergab : Kieserit.

| $SO_3$ | MgO | $Fe_2O_3$ | HO | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|
| 57·92 | 29·09 | 0·25 | 13·40 | 100·66 | 2·569. |

Das gleiche Vorkommen (A.) analysirte H. Wieser (1). Unter B. sind die von der Formel $MgSO_4$ + HO geforderten Werthe beigefügt :

| | $SO_3$ | MgO | FeO | NaO | Cl | HO | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| a. | 57·87 | 29·89 | 0·05 | 0·05 | 0·06 | 13·24 | 100·16 | 2·5645 |
| b. | 57·97 | 28·99 | — | — | — | 13·04 | 100 | — |

A. Frenzel (2) fand in einem Bittersalze, das sich während des Winters auf Stein- und Lehmziegeln auf Himmelfahrt-Fundgrube 334 m unter Tage gebildet hatte : Bittersalz.

| MgO | $SO_3$ | HO | Summe |
|---|---|---|---|
| 16·53 | 32·62 | 50·81 | 99·96. |

Von einem Salz, das sich in Stafsfurt im Hangenden der Carnallite vorfindet, lieferten Daude (3), C. Zincken (4) und Paul (5) Analysen, die der Formel $NaSO_4$ + $MgSO_4$ + 4 HO entsprechen : Blödit (Simonyit).

| | NaO | MgO | $SO_3$ | HO | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Daude | 18·24 | 12·64 | 47·69 | 21·66 | 100·23 | 2·28 |
| Zincken | 18·50 | 11·96 | 47·97 | 21·44 | 99·87 | 2·228 |
| Paul | 18·55 | 11·97 | 48·14 | 21·60 | 100·26 | — |
| Formel | 18·56 | 11·98 | 47·90 | 21·56 | 100 | — |

P. Groth und C. Hintze (5) untersuchten die Substanz krystallographisch und optisch. Die flächenreichen

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 130; Jahrb. Min. 1871, 642. — (2) Jahrb. Min. 1871, 921. — (3) Jahrb. Min. 1871, 856. — (4) Berg- u. hütt. Zeit. **30**, 267; Jahrb. Min. 1871, 883. — (5) Zeitschr. geol. Ges. **23**, 670; Jahrb. Min. 1872, 528.

Blödit (Simonyit). monoklinen Krystalle zeigen 21 Formen, unter denen $\infty P . 0P . -P . P\infty$ den kurz prismatischen Typus bestimmen. Als Achsenverhältnifs ergab sich Klinodiagonale zu Orthodiagonale zu Hauptachse = a : b : c = 1·34939 : 1 : 0·67047; ac = 79°21·7′. Auf sehr nahe Werthe führten auch die Untersuchungen G. v. Rath's (1). Unzweifelhaft ist das Salz mit G. Tschermak's Simonyit (2) identisch. P. Groth spricht sich aber gegen die Selbstständigkeit dieser Species aus, da der Wasserverlust beim Erhitzen der Tschermak'schen Annahme einer Ueberführung des Simonyits zu Löweït nicht entspricht. Es verlor das Stafsfurter Salz bei 100° 8·71, bei einem zweiten Versuche 8·88 Proc. HO, während die durch Tschermak's Formel geforderten $^{8}/_{8}$HO nur 8·08 Proc. betragen. Ferner gingen bei 150° im Ganzen 10·12 Proc. verloren, während der Löweït sein Wasser erst in Glühhitze verliert. Allerdings stehen diesen Groth'schen Experimenten andere von E. Reichardt (3) und G. vom Rath (4) entgegen, welche abweichende Resultate liefern, *ohne aber ihrerseits die Tschermak'sche Annahme zu stützen.* Nach Ersterem verliert das Stafsfurter Salz bei 100° gar kein HO; erst bei 140° entweichen Dämpfe, bei 160° gehen 11·92 Proc., bei 180 bis 190° 17·00, der Rest beim Glühen verloren. Nach vom Rath entweichen zwischen 100 und 120° 10·05 Proc., zwischen 120 und 300° 10·09 Proc. Der letzte Rest (1·16 Proc.) verschwand erst beim Schmelzen. Groth adoptirt für das Salz vorläufig den Namen Blödit.

Linarit, Caledonit. H. Höfer (5) beschreibt Linarit vom Hüttenberg, Kärnthen. — A. Schrauf (6) publicirt zahlreiche Messungen an Caledonit- und Linaritkrystallen von Rezbánya. Danach ist Caledonit nicht rhombisch, sondern monokli-

(1) Pogg. Ann. **144**, 586. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1241. — (3) Jahrb. Min. 1871, 856. — (4) Pogg. Ann. **144**, 586. — (5) Jahrb. Min. 1871, 59. — (6) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **64**, 172.

nisch, während Linarit bei entsprechender Stellung durch eine theilweise, auf zwei Zonen beschränkte Isomorphie mit Kupferlasur verknüpft ist, ähnlich wie sich die chemischen Formeln beider Substanzen so gruppiren lassen, dafs ihnen *ein* Bestandtheil gemeinschaftlich ist :


Linarit $CuOH_2O + PbSO_4$


Kupferlasur $CuOH_2O + 2(CuCO_3)$.

Perceval (1) beschreibt ein Vorkommen des Aluminits (Websterits) von Brighton, England. Das in Kreide auftretende Mineral wird von Thon mit Knollen von Brauneisenstein, Feuerstein und Gyps überdeckt und bildet theils Knollen, theils ein feines Pulver, aus mikroskopischen Krystallen zusammengesetzt. Aluminit (Websterit).

In den Opalgruben von Czervenitza, Ungarn, sammelte H. Wolf (2) einen Schlamm, der nach der Meinung der Arbeiter in Bezug zur Opalbildung stehen soll. Aus der dickflüssigen braungelben Masse liefsen sich neben Eisenvitriol und organischer Substanz 0·5 Proc. $SiO_2$ extrahiren. Der Rückstand enthielt nach J. Stingl : Schlamm aus Opalgruben.

| | $SiO_2$[1] | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $SO_3$ | $PO_5$ | NaO | HO | C[2] | N[2] | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| In HCl unlöslich | 6·40 | 1·05 | 0·72 | — | — | — | 12·30 | 2·10 | 0·50 | 100·92. |
| „ „ löslich | — | — | 51·73 | 22·27 | 0·77 | 3·08 | | | | |

[1]) Amorph. [2]) Der organischen Substanz entstammt, während der entsprechende H als Wasser bestimmt ward.

G. Tschermak (3) und F. Fötterle (4) vervollständigen die von K. v. Hauer (5) gegebene Beschreibung des Kainits von Kalusz. Der Erstere zeigt die krystallographische Uebereinstimmung mit dem von Stafsfurt (6) und giebt die Analyse A. Als Ursache der Differenz zwi- Sulfate mit Chloriden. Kainit.

(1) Aus Geol. Mag. in Jahrb. Min. 1871, 641. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 78; Jahrb. Min. 1871, 417 (hier mit Druckfehlern). — (3) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 63, 311. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 65. — (5) Jahresber. f. 1870, 1331. — (6) Jahresber. f. 1869, 1240.

schen diesen Werthen und denen der Formel $MgSO_4$. KCl . 6 HO (B.) namentlich hinsichtlich des Wassergehalts wird die Beimengung von Kieserit aufgefunden, die sich auch im Kainit von Stafsfurt nachweisen läfst :

| | $SO_3$ | Cl | K | Na | MgO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 32·34 | 14·56 | 15·66 | 0·08 | 16·75 | 20·78 | 100·07 |
| B. | 32·18 | 14·28 | 15·78 | — | 16·09 | 21·72 | 100. |

Chloride. Salmiak. A. Kenngott (1) beschreibt Salmiak in Krystallen bis 3 mm Gröfse der Combination ∞O . 2O2. von der Vesuveruption des Jahres 1869.

Sylvin. Am Sylvin von Kalusz, Galizien, beobachtete G. Tschermak (2) aufser ∞O∞ und O noch ∞On (zwei Varietäten), mOm (sechs), mO (eins) und mOn (fünf). Die gelegentlich blaue Färbung rührt von eingeschlossenen Steinsalzkrystallen her.

Steinsalz. F. v. Kobell (3) unterwarf die von Ihm früher beschriebenen Steinsalzkrystalle von anscheinend rhomboëdrischem Typus (4) der Analyse, um zu entdecken, ob etwa eine besondere Beimengung die Ursache der auffallenden Form sein könnte, fand aber aufser Spuren von KCl keine fremden Bestandtheile.

A. Simony (5) beschreibt die Mineralvorkommnisse des Hallstatter Salzberges : Steinsalz, kohlens. Natron, Mirabilit, Gyps, Kieserit, Simonyit und Blödit. Das Steinsalz kommt krystallisirt (in mehreren Formen, darunter ein flaches ∞On) vor, auch als sogenanntes „Kropfsalz" in den rhomboëderähnlichen Würfeln. Für die Entstehung der letzteren durch Druck scheint der Umstand zu sprechen, dafs sie oft nach Entfernung der schützenden Salzthondecke nach Art der Bologneser Gläschen in Stückchen zerfallen. Sehr selten ist dendritisches Steinsalz („saures Haarsalz"

(1) Züricher Vierteljahrsschr. **15**, 379; Jahrb. Min. 1871, 405. — (2) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **63**, 305; Jahrb. Min. 1871, 758. — (3) Münch. Acad. Ber. 1871, 169; Jahrb. Min. 1871, 641. — (4) Vgl. Jahresber. f 1861, 1033. — (5) Min. Mitth. 1871, 58.

der Bergleute), häufiger Salztropfstein in Federkielstärke bis zwei Fuſs Länge. Die Stalactiten nehmen wöchentlich um etwa einen Zoll zu und bilden sich unter einem mit Kalkstein verstopften Durchbruch. Steinsalz.

Ueber Eisenglanz als Einschluſs im Steinsalze siehe unter Eisenglanz.

Ueber das Vorkommen des Steinsalzes zu Cardona, Spanien, giebt ein französischer Consularbericht Aufschluſs (1).

Nach E. P. Bérard (2) bezeichnet man in den an das Mittelmeer anstoſsenden Departements unter dem Namen *Salant* eine dünne Salzincrustation, die bald unfruchtbare Felder vollkommen überzieht, bald einzelne Flecken mitten im fruchtbaren Lande bildet. Sie bestehen wesentlich aus Chlornatrium mit 6 bis 10 Proc. $CaSO_4$ gemengt. Die Analyse der Erden, auf denen sie entstehen, gab in 100 Theilen : 1. von der Oberfläche; 2. 30 cm tief; 3. von einem Salantflecken mitten im cultivirten Lande, das dicht daneben nur 0·0002 der Salze enthielt. Die Proben stammen von Agde, Dép. Hérault :

| | NaCl | $CaSO_4$ | $MgSO_4$ |
|---|---|---|---|
| 1. | 6·168 | 0·176 | 0·228 |
| 2. | 0·761 | 0·051 | 0·129 |
| 3. | 0·845 | — | 0·300. |

A. Kenngott (3) beschreibt einen am 30. August 1870 an der Lucendrobrücke bei Flüelen niedergefallenen Salzhagel. Die Körner sind bis 3/4 g schwere hexaëdrische Krystalle und Krystallfragmente von Chlornatrium, dem nordafrikanischen Steppensalze vollkommen gleich.

Derselbe (4) macht darauf aufmerksam, daſs wenn man in den Silvestri'schen Analysen (5) der auf Lava des Aetna vorkommenden Efflorescenzen das kohlensaure Chlornatriumhydrat.

(1) Ann. min. [6] 20, 664. — (2) Compt. rend. 72, 1155. — (3) Zürich. Vierteljahrsschr. 15, 377; Jahrb. Min. 1871, 299. — (4) Jahrb. Min. 1871, 500. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1274.

Natron als Soda, das schwefels. Natron als Glaubersalz berechnet, nicht der gesammte Gehalt an Wasser von diesen Salzen beansprucht wird, so daſs als dritter Gemengtheil ein Chlornatrium*hydrat* vorzuliegen scheint, oder wie in der Analyse 3. ein Gemisch von NaCl und NaCl, HO.

Atacamit. Ueber die Krystalle des Atacamits von Australien berichten V. v. Zepharovich (1) und, Ersteren theilweise berichtigend, C. Klein (2) im Anschlusse an eine frühere Notiz (3). Als neue Flächen führen auf v. Zepharovich: $3P$, $3P\,^3/_2$, $\infty\breve{P}\,^6/_5$, $\infty\breve{P}\,^3/_2$, $^{10}/_9\breve{P}\infty$, C. Klein : $3\breve{P}\infty$. Eine Analyse liefert Rising :

| CuO | Cu | Cl | HO | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|
| 56·45 | 14·72 | 16·47 | 12·82 | 100·46 | 3·761. |

Nach v. Zepharovich ist das spec. Gew. = 3·898. Der genauere Fundort der fraglichen Krystalle ist die Cornwallgrube, District Burráburra, nördlich von Adelaide bei Wakaroo in Südaustralien.

Fluoride. Ralstonit. Ralstonit nennt G. J. Brush (4) ein neues Mineral von Arksut Fjord. Es krystallisirt in Octaëdern (mitunter $\infty O$ ganz untergeordnet), besitzt Glasglanz, ist farblos und besteht neben HO aus Fl und Al, nebst Spuren von Na und Ca. Härte über 4·5, spec. Gew. = 2·4. Es scheint demnach dem rhombisch krystallisirenden *Fluellit* chemisch nahe zu stehen.

Organoide. Whewellit. E. E. Schmid (5) corrigirt nach neuen Messungen die von Ihm für die Krystalle des künstlich dargestellten *Kalkoxalats* angegebenen Winkel, welche mit denen des Whewellits (6) nahe genug übereinstimmen.

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 63, 7; Jahrb. Min. 1871, 514; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 137. — (2) Jahrb. Min. 1871, 495. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1247. — (4) Sill. Am. J. [3] 2, 30; Jahrb. Min. 1872. 95. — (5) Pogg. Ann. 142, 111. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1856, 450; f. 1857, 289.

Trinkerit.

J. Niedzwiedzki (1) fand Trinkerit (2) in flachen Knollen, die zu Gams bei Hieflau, Steyermark, in einem mit Kohle imprägnirten Mergel eingelagert sind. Die von H. Hlasiwetz unternommene Analyse ergab :

| C | H | S | O | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|
| 81·9 | 10·9 | 4·1 | 3·1 | 100·0 | 1·032. |

Ein zwischen Retinit und Trinkerit stehendes Harz aus der Braunkohle von Ajka im Bakonyer Wald, Veszprimer Comitat, besteht nach H. Hlasiwetz (3) aus :

| C | H | S | O | Summe |
|---|---|---|---|---|
| 81·59 | 10·20 | 1·87 | 6·34 | 100. |

Rosthornit.

Unter dem Namen Rosthornit beschreibt H. Höfer (4) ein neues Harz aus der eocänen Kohle vom Sonnberge bei Althofen unweit Klagenfurt. Dasselbe tritt in Linsen von ein Zoll Dicke bis zu sechs Zoll Durchmesser auf, ist braun mit granatrothem Schimmer, in Splittern weingelb. Spec. Gew. = 1·076. Es schmilzt bei 96°, stöfst zwischen 215 und 225° weifse Dämpfe aus. Bei höherer Temperatur wird die Masse dunkelpurpurroth, dünnflüssig und giebt übelriechende Gase, doch keine Bernsteinsäure ab. Obgleich die umgebende Kohle schwefelhaltig ist, reagirt es nicht auf S. Die Resultate der von J. Mitteregger ausgeführten Analysen (A. und B.) sind mit den durch die Formel $C_{24}H_{40}O$ geforderten Werthen (C.) zusammengestellt :

| | C | H | O |
|---|---|---|---|
| A. | 84·74 | 11·11 | 4·15 |
| B. | 84·10 | 10·90 | 5·00 |
| C. | 83·72 | 11·63 | 4·65. |

Bernstein.

G. Tschermak (5) berichtet über einen fluorescirenden Bernstein, gefunden an der Mündung des Simeto bei Catania. — H. R. Göppert (6) referirt über die schlesi-

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 181; Jahrb. Min. 1871, 641. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1382. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 191. — (4) Jahrb. Min. 1871, 561. — (5) Min. Mitth. 1871, 53. — (6) Jahrb. Min. 1871, 541.

Bernstein. schen Fundorte des Bernsteins. Dieselben liegen meist im Diluvium, einige aber auch im obersten Miocän.

H. Spirgatis (1) untersuchte ein vom Grunde der Ostsee bei Brüsterort stammendes fossiles Harz, sogenannten unreifen Bernstein, von dem es sich aber durch jegliche Abwesenheit der Bernsteinsäure wesentlich unterscheidet, während es mehrere Eigenschaften mit Krantzit (2) theilt. Das Harz ist geruchlos, lichtgelb oder grünlich, fast durchsichtig, von einer dünnen undurchsichtigen Rinde umschlossen. Erhitzt verbrennt es mit stark leuchtender rufsender Farbe unter Hinterlassung von 0·33 Proc. Asche. Bei 100° färbt es sich dunkler und schmilzt über 300°. Spec. Gew. = 0·934. Spirgatis fand die Mengen A., während die Formel $C_{40}H_{62}O$ die Werthe B. beansprucht:

| | C | H | O |
|---|---|---|---|
| A. | 86·02 | 10·93 | n. best. |
| B. | 86·02 | 11·11 | 2·87. |

Asphalt. A. von Strombeck (3) beschreibt das bauwürdige Asphaltgestein von Wintjenberg bei Holzen am Hilse, Braunschweig, namentlich in geologischer Hinsicht, und kommt zu dem Resultate, dafs dasselbe dem unteren Gliede des Portland angehört, seinen Asphaltgehalt aber einer späteren Imprägnation von oben, vermuthlich von einer Zersetzung der Wealdenkohle herstammend, verdankt. — Der Ursprung des Asphaltes im Allgemeinen war Gegenstand einer sehr lebhaften Debatte auf der Versammlung der schweizerischen Gesellschaft zu Einsiedeln (4).

Petroleum. Um Seine Behauptung zu stützen, das Petroleum entstamme gewissen silurischen Kalken, untersuchte T. St. Hunt (5) den ölführenden Kalk von Chicago auf seinen

(1) N. Rep. Pharm. 20, 321; Münch. Acad. Ber. 1871, 172. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 820. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 23, 277; Jahrb. Min. 1871, 772. — (4) Nach dem betreffenden Protokolle im Jahrb. Min. 1871, 425. — (5) Sill. Am. J. [3] 1, 420; Am. Chemist [2] 2, 27.

procentlichen Gehalt an Petroleum. Die Probe, ein Dolomit mit 54·6 Proc. $CaCO_3$, wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, der Rückstand mit Aether behandelt, wobei 0·40 Proc. zurückblieben, darunter 0·13 flüchtig, der Rest Silicat. Die ätherische Lösung ergab nach dem Verdampfen im Mittel 1·537 Proc. bei 100° vom spec. Gew. 0·935 bei 16°. Aus diesen Daten berechnet Hunt einen Gehalt von 4·26 Volumprocenten Petroleum im betreffenden Kalke, oder, da die Mächtigkeit des letzteren 35 bis 40′ beträgt, pro Quadratmeile c. 7 3/4 Millionen Barrels (c. 490 Millionen l pro qkm). Da Pensylvanien in den letzten zehn Jahren c. 28 Millionen Barrels Petroleum gewonnen, so würden 4 Quadratmeilen (c. 10 qkm) Gestein hinreichen, diese Menge zu produciren. Petroleum.

E. Heurteau (1) publicirt eine Arbeit über das Vorkommen des Petroleums in Galizien, welche F. Foetterle (2) bespricht und kritisirt. Vital (3) berichtet nach englischen Quellen über das Petroleum in Pandschab, Nordindien.

Nach A. Schrauf (4) zeigt der Pyrrhit von S. Miguel deutliche Octaëderflächen. Härte = 5·5. Als charakteristische Löthrohrreaction, namentlich zum Unterschied von Pyrochlor, wird angegeben, dafs bei Pyrrhit die Phosphorsalzperle in der Oxydationsflamme sowohl heifs als kalt völlig klar und ungefärbt ist, während die des Pyrochlors heifs gelb ist und erst beim Erkalten farblos wird. Gleichzeitig macht Schrauf auf die Aehnlichkeit in der Mineralien-Association der Sanidinbomben verglichen mit Zirkonsyenit und Miascit aufmerksam. Unbekannte Mineralien. Pyrrhit.

Derselbe (5) untersuchte den Azorit von S. Miguel. Azorit.

(1) Ann. min. [6] **19**, 197. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 356; Jahrb. Min. 1872, 760. — (3) Ann. min. [6] **20**, 318. — (4) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **63**, 187; Jahrb. Min. 1871, 754. — (5) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **63**, 187; Jahrb. Min. 1871, 754.

Als neue Form beschreibt Er $3P\infty$ und zeigt die nahe Verwandtschaft in krystallographischer Hinsicht mit Zirkon; nur bleibt die Härte des Azorits (5 bis 6) hinter der des Zirkons zurück.

Pseudomorphosen.

H. Rosenbusch (1) beschreibt das Vorkommen von *Martit* von S. Joao d'Ypanema, Brasilien. Die auf secundärer Lagerstätte auftretenden Massen von Rotheisenstein zeigen sowohl im Grofsen durch ihre Blätterdurchgänge als auch an den kleinen oft nur theilweise umgewandelten Krystallen in Hohlräumen ihre Abstammung von *Magneteisen*. Beobachtet wurden Octaëder, Zwillinge und wiederholte Zwillingsbildung.

Gewisse Einschlüsse im Schweitzerit vom Feegletscher, Schweiz, sind nach R. v. Drasche (2) Pseudomorphosen von *Schweitzerit* nach *Olivin*.

Pseudomorphosen von *Quarz* und *Kupfer* nach *Laumontit* beschreibt R. Pumpelly (3), A. Pichler (4) solche nach *Granat, Disthen* und *Steinsalz* aus Tirol.

J. Strüver (5) fand Pseudomorphosen von *Eisenspath* nach *Kalkspath* in Brozzo. Auf Eisenkieskrystallen sitzen Kalkspathskalenoëder, Bitterspath (R.4R) und Mesitinlinsen auf. Während der letzgenannte unverändert ist, zeigt der Bitterspath den Beginn der Umwandelung zu Eisenspath, bei noch erhaltenen Kernen. Der Kalkspath ist dagegen beinahe vollkommen umgewandelt, wie die Analyse zeigt :

| $FeCO_3$ | $MgCO_3$ | $CaCO_3$ | Summe |
|---|---|---|---|
| 94·30 | 3·04 | 2·68 | 100·02. |

Ueber *Anhydrit*pseudomorphosen nach *Gyps* siehe oben (6).

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1871, 78. — (2) Min. Mitth. 1871, 57. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 1132. — (4) Jahrb. Min. 1871, 54. — (5) Nach Note mineralogiche in Jahrb. Min. 1871, 883. — (6) Vgl. diesen Jahresber. S. 1179.

C. Etti (1) benennt ein in den Phosphoriteinlagerungen des Grünsandes in der Bukowina (2) vorkommendes fossiles Holz Pinus Petrinoi. Als Hauptbestandtheil der versteinernden Masse ergab die Analyse *Apatit* : Versteinerungsmittel.

| $3CaO, PO_5$ | $PO_5$ | CaFl | $CaO, CO_2$ | $MgO, CO_2$ | $CaO, SO_3$ | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | X[1]) | HO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 67·46 | 2·26 | 9·33 | 13·56 | 0·96 | 3·26 | 0·26 | 0·05 | 0·04 | 2·99 | 0·44. |

[1]) Organische Substanz.

Summe = 100·61, spec. Gew. bei 17·5° = 2·937.

*Koprolithen*, als Geschiebe auf der Insel Wollin gefunden, enthalten nach Preufsner (3) 43·72 Proc. phosphors. Kalk.

S. P. Sharples (4) verglich die Zusammensetzung eines frischen Knochens von Manatus (zu den Sirenia s. Cetacea herbivora gehörig) und eines solchen, der aus dem Bette des Golfstroms zwischen Florida und Cuba in einer Tiefe von c. 200 m gewonnen ward.

1. Alter Knochen. 2. Neuer Knochen. 3. Derselbe nach Abzug der organischen Substanz.

| | $Ca_3PO_8$ | $Fe_2PO_8$ | $CaCO_3$ | $SiO_2$ | X[1]) | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 62·40 | 7·60 | 26·47 | 0·34 | 2·67 | 99·47 | 2·83 |
| 2. | 58·16 | — | 4·52 | — | 36·69 | 99·37 | 2·07 |
| 3. | 92·79 | — | 7·21 | — | — | 100·00 | — |

[1]) Wasser und organische Substanz.

T. St. Hunt (5) fand in einem Silicate, das die Glieder von Crinoidenresten in einem silurischen Kalke bei Woodstock, Neu-Braunschweig, Nordamerika, theilweise ausfüllt (5 bis 6 Proc. der Masse sind in dünner Säure unlöslich und enthalten etwa $^1/_4$ Sand, $^3/_4$ Silicat), die Werthe unter A. :

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | FeO | MgO | KO | NaO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 38·93 | 28·88 | 18·86 | 4·25 | 1·69 | 0·48 | 6·91 | 100 |
| B. | 35·32 | 22·66 | 21·42 | 6·98 | 1·49 | 0·67 | 11·46 | 100. |

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. 21, 227; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 63, 333. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1172. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 23, 772. — (4) Sill. Am. J. [3] 1, 168. — (5) Sill. Am. J. [3] 1, 380.

Versteinerungsmittel. Er vergleicht dasselbe mit dem von R. Hoffmann (1) analysirten Versteinerungsmittel eines böhmischen Eozoon. Der die Crinoiden neben zahlreichen Trilobiten und Mollusken einschliefsende Kalk ist sehr rein : er enthält nur 1·80 $Al_2O_3$ und $Fe_2O_3$ und 1·35 $MgCO_3$. Unter B. ist die Analyse eines Silicats reproducirt, das nach T. St. Hunt (2) unter ganz ähnlichen Verhältnissen die Petrefacten eines Kalkes von Leangedoe (Wales) theilweise erfüllt und etwa 3 Proc. der Masse bildet.

Paragenesis. J. Strüver (3) publicirt eine ausführliche Arbeit über das Vorkommen und die Paragenesis der Mineralien des als Fundstätte berühmten Alathales in Piemont.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1224. — (2) Sill. Am. J. [3] 2, 57. — (3) Jahrb. Min. 1871, 337; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 316.



# Chemische Geologie.

Allgemeines. Classifikation.

S. Meunier (1) publicirt die Grundzüge einer Gesteinsclassification. Die Zahl der componirenden Mineralien giebt die Klassen, chemische Unterschiede derselben die Ordnungen und Unterordnungen; die Structur die Arten, zufällige Gemengtheile die Varietäten.

HO und NaCl in Gesteinen.

F. Pfaff (2) untersuchte eine Reihe von Gesteinen auf ihren Gehalt an *mechanisch eingeschlossenem Wasser*, indem Er die Proben erst einer schwachen Rothgluth aussetzte und dann in einem luftdicht mit einem Chlorcalciumapparate und einem Aspirator communicirenden Mörser zerkleinerte. Granite, Gneifse, Glimmerschiefer, Syenite, Porphyr enthalten Wasser; Laven, Obsidian und Basalt zeigten sich frei. Gleichzeitig wies derselbe *Chlornatrium* in allen diesen Gesteinen, sowie in einer Reihe Sedimente nach. — Ueber Seine Versuche zum Zwecke der Prüfung geologischer Theorieen wurde oben (3) referirt.

Einwirkung von Humussubstanzen.

F. Senft (4) giebt eine kurze Uebersicht über die Einwirkung der Humussubstanzen als Lösungsmittel ver-

(1) Compt. rend. 72, 852; Instit. 1871, 8. — (2) Pogg. Ann. 143, 610. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 16. — (4) Zeitschr. geol. Ges. 22, 665.

schiedener Mineralien, indem Er diesen Processen eine grofse geologische Bedeutung zuschreibt.

Bildung der geschichteten Gesteine.

Daubrée (1) veröffentlicht eine umfassende Arbeit über die geschichteten Gesteine, ihre Bildungsweise, die sie bildenden Materialien und die Stoffe, die ihnen aus dem Erdinnern zugeführt worden sind.

Künstliche Vulkane.

F. v. Hochstetter (2) beschreibt Versuche, Eruptionen und Aufbau der Vulkane mittelst Schwefel nachzuahmen, der unter hohem Drucke überhitzter Wasserdämpfe geschmolzen worden war.

Mikroskopie.

H. Rosenbusch (3) berichtet über Methoden und Apparate zur chemischen Untersuchung mikroskopischer Schliffe.

A. v. Lasaulx (4) prüfte eine Reihe natürlicher und künstlicher Gläser, sowie Hüttenproducte mikroskopisch, zur Lösung der Frage nach den Anfängen der Krystallbildung.

Topographie.

R. Zeiller (5) veröffentlicht eine Arbeit über das *Siebengebirge* und die *Eifel*. Die von Ihm mitgetheilten Analysen sind deutschen Quellen entnommen.

A. Pichler (6) beschreibt *tiroler* Gesteine. Da der Abhandlung keine Analysen beigegeben sind, beschränken wir uns auf dieses Citat. Aus demselben Grunde sei eine geologische Beschreibung von *Santorin* von K. v. Fritsch (7) ebenfalls nur erwähnt.

Erzlagerstätten.

Unter den Erzlagerstätten fanden die *Cornwall's* in W. J. Henwood (8), die der *norwegischen* Thelemarkenschiefer in P. Herter (9), die *mexikanischen* in P. Laur (10)

(1) Bull. soc. géol. [2] **28**, 805. — (2) Jahrb. Min. 1871, 469; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 771. — (3) Jahrb. Min. 1871, 914. — (4) Pogg. Ann. **144**, 142; Jahrb. Min. 1872, 320. — (5) Ann. min. [6] **19**, 61. — (6) Jahrb. Min. 1871, 256. — (7) Zeitschr. geol. Ges. **23**, 125; Jahrb. Min. 1871, 418. — (8) Im Ausz. aus Address delivered at the spring meeting of the R. Inst. of Cornwall 1871 in Jahrb. Min. 1872, 227. — (9) Zeitschr. geol. Ges. **23**, 377. — (10) Ann. min. [6] **20**, 38.

Bearbeiter. — H. Credner (1) bespricht die Kohlenablagerungen und Erzlagerstätten des *Alleghany*-Systems Nord-Amerika's. — H. Y. Hind (2) schildert die an die Gneiſse des Huronian und Laurentian-Systems gebundenen Golddistricte *Neu-Schottlands* und *Neu-Braunschweigs.*

Gänge. F. Pošepný (3) bespricht noch einmal die *Glammgesteine* Siebenbürgens (4) und beansprucht für sie die Möglichkeit einer dreifachen Bildung : sie sind entweder 1) mechanische Frictionsgebilde der Nebengesteine, oder 2) successive Absätze von Flüssigkeiten, oder endlich 3) die Producte der Injection oder Einpressung schon vorher fertig gebildeter Sedimente. Er reiht daran eine kurze Schilderung des von Omalius d'Halloy in die Wissenschaft eingeführten, von Ihm erweiterten Begriffs der *typhonischen Gesteinsmassen.*

Metamorphismus. J. Roth (5) liefert eine gröſsere Arbeit historisch-kritischen Inhalts über die Lehre vom Metamorphismus und die Entstehung der krystallinischen Schiefer.

Verwitterung. In Bezug auf eine groſse Reihe Gesteinsanalysen, welche C. Kosmann (6) namentlich in Rücksicht auf die in den Felsarten in löslicher Form enthaltenen Pflanzennährstoffe anstellte, müssen wir uns wegen Raummangels auf ein bloſses Citat beschränken.

Krystallinische und metamorphische Schiefer. Thonschiefer. H. Allemann und C. D. Nikolic (7) analysirten Dachschiefer von der mährisch-schlesischen Gränze.

1. Waltersdorf bei Lieban, Mähren. 2. Eckersdorf bei Bennisch in Schlesien. 3. Mohradorf bei Wigstadtl in Schlesien.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MgO | CaO | NaO | KO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 58·24 | 20·47 | 2·28 | 4·79 | 3·12 | 0·97 | 2·10 | 2·41 | 4·11 | 98·44 |
| 2. | 56·30 | 17·16 | 2·56 | 6·76 | 2·90 | 1·98 | 4·32 | 3·40 | 4·24 | 99·51 |
| 3. | 55·06 | 22·55 | 1·97 | 5·96 | 2·92 | 1·30 | 2·17 | 3·82 | 4·35 | 100·10. |

(1) Petermann's geogr. Mitth. 1871, 41; Jahrb. Min. 1871, 429; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 67. — (2) Lond. geol. soc. Q. J. **26**, 468; Jahrb. Min. 1871, 431. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 93. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1341. — (5) Abhandl. d. Berl. Acad. 1871, physikalische Klasse, 151; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 362. — (6) N. Arch. ph. nat. [2] **40**, 153. — (7) Min. Mitth. 1871, 107.

Thonschiefer.

Elie de Beaumont (1) beschreibt die vom Mont-Cenis-Tunnel durchschnittenen Gesteine. Wir müssen uns auf eine Reproduction der von Moissenet ausgeführten Analysen von vier der Proben beschränken.

**1. Dunkelgraublauer Schiefer. 2. Braunschwarzer Schiefer. 3. u. 4. Grauer krystallinischer Kalkschiefer. In 4. ist Eisenkies und ein silberglänzendes talkiges Mineral ziemlich reichlich in der Masse enthalten.**

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | MgO | CaO | X [1] | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 47·00 | 39·00 | 6·66 | 0·66 | Spur | 6·33 | 99·65 |
| 2. | 62·33 | 26·10 | 5·33 | 0·66 | Spur | 4·66 | 99.08 |
| 3. | 26·33 | 10·00 | 2·33 | 0·33 | 32·00 | 28·00 | 98·99 |
| 4. | 17·00 | 6·00 | 1·66 | 0·33 | 40·00 | 34·66 | 99·65. |

[1]) Glühverlust.

Nach Elie de Beaumont's Interpretation der Analysen sind 2. bis 3. Gemenge des reinen Schiefers Nr. 1. mit Quarz (in 2. 29·76 Proc., in 3. 12·56 Proc., in 4. 7·07 Proc.) und Kalkspath (in 3. 57·14 Proc., in 4. 71·46 Proc.).

F. Zirkel (2) untersuchte die mikroskopische Zusammensetzung devonischer und silurischer Thonschiefer und Dachschiefer. Bei den meisten Proben, auch solchen weit von einander entfernter Localitäten, stellte sich eine grofse Uebereinstimmung in der Structur heraus. Die componirenden Elemente sind nicht nur klastischer Natur, sondern es nehmen vielmehr krystallinische und krystallisirte Gemengtheile einen hervorragenden Antheil an der Zusammensetzung. Es sind diefs feine. gelbbraune Nadeln, der Schieferung parallel, unter einander discordant gelagert (Hornblende?), hellgrüne oder gelbliche Blättchen eines Glimmers oder Talkes, Eisenkies, seltener Magnetkies und Kalkspath. Als klastische Bestandtheile liefsen sich Glimmer- oder Talkaggregate, eckige Fragmente von Quarz und Feldspath und eine opalartige Substanz, bald

(1) Compt. rend. 72, 689. — (2) Pogg. Ann. 144, 319; Jahrb. Min. 1872, 321.

in einzelnen Partieen, bald als ein cementirender Grund- Thonschiefer.
teig unterscheiden. Diesen halbkrystallinischen Zustand der Schiefer hält Zirkel für einen ursprünglichen, mit dem Absatz und der Erhärtung unmittelbar eingetretenen.

Der silurische Thonschiefer von Zurczewka, Russisch-Podolien, das Muttergestein der oben erwähnten (1) Phosphorite, enthält nach F. Schwackhöfer (2) neben Spuren von Mn, Cl, Fl und $SO_3$ an in Salzsäure löslichen (A.) und in Salzsäure unlöslichen Substanzen (B.) :

| | $Fe_2O_3$ | FeO | $Al_2O_3$ | CaO | MgO | KO | NaO | $SiO_2$ | $CO_2$ | $PO_5$ | X[1]) | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 4·78 | 2·70 | 8·86 | 1·47 | 1·11 | 1·28 | 0·21 | Spur | 0·42 | 0·33 | — | 1·85 | 22·46 |
| B. | 1·57 | Spur | 12·68 | Spur | 0·41 | 1·83 | 2·03 | 55·36 | — | — | 4·06 | — | 77·94. |

1) Organische Substanz.

T. L. Phipson (3) wies in talkähnlichen untersilurischen Schiefern, an die neben Quarz der Goldreichthum Neu-Schottlands geknüpft ist, Yttererde in Spuren, Beryllerde sogar in wägbaren Mengen nach. Eine Probe enthielt :

| HO | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | BeO | $Mn_2O_3$ | FeO[1]) | MgO | CaO | X[2]) | Y[3]) | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2·32 | 41·20 | 22·00 | 0·33 | 2·20 | 15·47 | 1·44 | 1·79 | 7·65 | 5·60 | 100. |

1) Theilweise als $Fe_2O_3$. 2) Alkalien. 3) Unlöslich in kohlens. Alkalien mit etwas Au und Ag.

A. Phillips (4) untersuchte die in Cornwall unter dem Namen *Killas* bekannten Schiefer. Dieselben, vermuthlich devonischen Alters, bilden ein ausgedehntes Territorium, in welchem Granitinseln auftreten, die ebenso wie die Schiefer selbst von Granit-, Elvanit- und „Trapp-"Gängen durchsetzt werden. Auch Serpentine und „Grünsteine" kommen vor.

1. bis 6. *Killas.* 1. Polgooth-Grube am Schachteingange, lichtgrau, weich. Die mikroskopische Untersuchung läßt Körner von Eisenoxyd, Hornblende (?) und einem chloritischen Mineral erkennen. 2. Ebendaher,

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1171. — (2) Jahrb. geol. Reichsanst. **21**, 216; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 809. — (3) Chem. News **24**, 99. — (4) Phil. Mag. [4] **41**, 87; Jahrb. Min. 1871, 521 u. 647.

Thonschiefer. 80 Faden tief, grau, hart. Die Hornblende tritt zurück, Chlorit dominirt. 3. Ebendaher, 100 Faden tief, grau. Hornblende und Chlorit treten gegen die eisenreichen Körner zurück. 4. Polmear-Grube, 40 Faden tief, grünlichgrau ins Gelbe. 5. Dolcoath-Grube, 215 Faden tief, sehr hart. Starke Vergrößerungen ließen Magnet- und Titaneisen, Schüppchen eines chloritischen Minerals, sowie zahlreiche Krystallnadeln (Hornblende oder Turmalin) erkennen. 6. Botallack, sehr hart, reich an kleinen Eisenkiesen. In einer amorphen Masse liegen durchsichtige Krystalle und krystallinische Theilchen, unter ihnen vielleicht Apatit und Axinit. 7. Bottalack, serpentinartiges Gestein mit Eisenkies. 8. Delabole bei Camelford, Dachschiefer. Selbst bei starker Vergrößerung läßt sich nur ein undeutliches Haufwerk von Krystallen erkennen. 9. St. Mewan, Diorit (1). dunkelgrün, sehr hart. Unter dem Mikroskope läßt sich Plagioklas, Hornblende, Apatit, Eisenoxyd und ein chloritisches Mineral unterscheiden. 10. St. Austell „Grünstein" (1). Wenig Feldspath, vorwaltend Chlorit neben Eisenoxyd und Apatit. Phillips hält das Gestein für einen metamorphischen Schiefer. 11. Menheniot. Serpentinartiges Gestein im Wechsel mit Schiefer, von Asbest und Kalkspath durchzogen, mit Knollen von Saponit. In amorpher Grundmasse liegen verschiedene Blättchen, Magneteisen und ein augitartiges Mineral. 12. Lizard, Serpentin, dunkelgrün, rothgefleckt. 13. St. Austell, Orthoklasgestein aus dem Gebiete eines an Turmalin reichen Granits, zur Porcellanfabrikation abgebaut.

(1) Gegen diese Bestimmungen erhebt A. Kenngott auf Grund der chemischen Zusammensetzung Protest, indem Er auf das Fehlen der MgO aufmerksam macht und zeigt, daß die Analysen auf *Feldspathsteine* hinweisen. Jahrb. Min. 1872, 297.

| | $SiO_2$ | $TiO_2$ | $PO_5$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | $Mn_3O_4$ | CaO | MgO | KO | NaO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 a. | 60·45 | 0·21 | — | 20·67 | 8·21 | 1·91 | 0·43 | 1·86 | Spur | 0·74 | 1·56 | 4·16 | 100·20 |
| b. | 60·39 | 0·21 | — | 21·00 | 8·13 | 1·87 | 0·39 | 1·56 | — | 0·80 | 1·54 | 4·00 | 99·89 |
| 2 a. | 63·00 | Spur | Spur | 20·50 | 3·56 | 3·10 | Spur | 1·35 | Spur | 0·95 | 3·07 | 3·66 | 99·19 |
| b. | 63·20 | „ | „ | 19·80 | 3·46 | 2·83 | „ | 1·20 | „ | 0·95 | 3·22 | 3·60 | 98·26 |
| 3 a. | 51·00 | „ | — | 20·67 | 13·44 | 4·70 | „ | 1·68 | — | 0·95 | 3·96 | 3·33 | 99·73 |
| b. | 50·83 | „ | — | 20·90 | 13·39 | 5·14 | „ | 1·56 | — | 0·91 | 4·20 | 3·20 | 100·13 |
| 4 a. | 49·33 | Spur | — | 18·00 | 12·63 | 8·56 | — | 2·14 | Spur | 0·57 | 0·75 | 6·66 | 99·44 |
| b. | 49·20 | „ | — | 18·00 | 12·73 | 8·54 | — | 2·12 | „ | 0·56 | 0·74 | 6·50 | 99·21 |
| 5 a. | 67·34 | 0·13 | — | 20·94 | 2·68 | 1·66 | — | 2·10 | — | 0·58 | 3·34 | 1·14 | 99·91 |
| b. | 67·29 | 0·13 | — | 20·75 | 2·99 | 1·66 | — | 1·95 | — | 0.61 | 3·40 | 1·16 | 99·94 |
| 6 a. | 40·27 | 0·15 | 0·66 | 24·03 | 4·26 | 11·34 | — | 4·16 | 6·46 | 1·66 | 3·54 | 3·12 | 99·65 |
| b. | 40·16 | 0·15 | 0·66 | 23·99 | 4·16 | 11·20 | — | 4·05 | 6·58 | 1·68 | 3·60 | 3·13 | 99·36 |
| 7 a. | 32·93 | Spur | Spur | 16·69 | 7·17 | 13·67 | — | 5·02 | 11·43 | 0·78 | 0·64 | 11·06 | 99·39 |
| b. | 33·03 | „ | „ | 16·77 | 6·88 | 13·75 | — | 4·78 | 11·61 | 0·68 | 0·61 | 11·12 | 99·23 |
| 8 a. | 58·25 | 0·23 | — | 21·74 | 7·15 | 2·57 | — | 0·40 | 1·09 | 2·44 | 1·04 | 4·62 | 99·53 |
| b. | 58·35 | 0·23 | — | 22·04 | 6·96 | 2·57 | — | 0·39 | 1·10 | 2·45 | 1·23 | 4·60 | 99·92 |
| 9 a. | 47·66 | Spur | 0·16 | 17·50 | 12·52 | 9·42 | — | 4·20 | Spur | 2·43 | 5·19 | 0·83 | 99·91 |
| b. | 47·33 | „ | 0·18 | 17·15 | 13·18 | 9·42 | — | 4·03 | „ | 2·38 | 5·27 | 0·81 | 99·70 |
| c. | 47·70 | „ | Spur | 16·83 | 13·42 | 9·07 | — | 4·10 | „ | 2·15 | 5·88 | 0·76 | 99·91 |
| 10 a. | 47·68 | „ | „ | 17·18 | 11·78 | 10·71 | 0·42 | 6·28 | „ | 2·94 | 2·58 | 1·00 | 100·42 |
| b. | 47·33 | „ | „ | 16·86 | 11·77 | 10·71 | 0·40 | 6·29 | „ | 2·84 | 2.56 | 1·00 | 99·76 |
| 11 a. | 38·60 | „ | „ | 17·58 | 14·98 | 4·62 | Spur | 5·04 | 5·97 | Spur | 0·84 | 10·66 | 98·43 |
| b. | 38·80 | „ | „ | 17·60 | 15·10 | 4·50 | „ | 4·92 | 6·04 | „ | 0·85 | 10·46 | 98·41 |
| 12 a. | 38·86 | — | — | 2·95 | 1·86 | 5·04 | — | — | 34·61 | 0·33 | 0·77 | 15·52 | 100·30 |
| b. | 38·58 | — | — | 3·06 | 1·95 | 5·10 | — | — | 34·32 | 0·30 | 0·76 | 15·52 | 99·97 |
| 13 a. | 66·00 | — | — | 19·00 | 0·50 | — | — | 1·57 | — | 10·37 | 2·40 | 0·83 | 99·67 |
| b. | 65·33 | — | — | 19·16 | 0·50 | — | — | 1·68 | — | 10·37 | 2·40 | 0·50 | 99·94. |

Aufserdem $FeS_2$ in 4 a = 0·80 Proc., in 4 b = 0·82 Proc., in 7 a und b 9 a bis c = Spur. — $Cr_2O_3$ in 11 a und b = 0·14 Proc., in 12 a und b = 0·08 Proc. — NiO in 12 a = 0·28 Proc., in 12 b = 0·30 Proc.

Spec. Gew. 1. = 2·60; 2. = 2·74; 3. = 2·73; 4. = 2·68; 5. = 2·71; 6. = 2·95; 7. = 2·82; 8. = 2·81; 9. = 2·97; 10. = 2·89; 11. = 2·77; 12. = 2·59; 13. = 2·55.

Tournaire (1) prüfte eine Reihe der im Autunois (Burgund) zur Gewinnung von Schieferöl benutzten bituminösen Schiefer auf ihren Gehalt an Kohlenwasserstoffen.

R. Richter (2) beschreibt aus Thüringen Gesteine, Porphyroïd.

(1) Ann. min. [6] [illegible], 429. — (2) Nach einem Schulprogramm in Jahrb. Min. 1871, 766.

welche mit den Porphyroïden Lossen's (1) und Credner's (2) zu vereinigen sein dürften.

Aeltere krystallinische Gesteine. Granit.

T. St. Hunt (3) bespricht die allgemeinen Charaktere und die muthmafsliche Bildung der granitischen Gesteine und ihrer Gänge namentlich in historisch-kritischem Sinne.

A. Baltzer (4) beschreibt das granitische Gestein [G. vom Rath's *Tonalit* (5)], welches den Kern des Monte Adamello bildet. Dasselbe besteht aus Oligoklas, Labrador, wenig Orthoklas, Quarz, Glimmer und Hornblende. Seine Analyse des Glimmers wurde oben (6) reproducirt.

Syenit.

F. von Vivenot (7) untersuchte den Syenit von Blansko, Mähren, mikroskopisch. Derselbe wird von zolldicken Streifen durchsetzt, die aus kleinen neugebildeten Orthoklas-Individuen nebst zersetztem Plagioklas bestehen. Der letztere tritt neben Orthoklas auch in dem Syenite selbst auf. Aufserdem liefs sich Magneteisen und Apatit nachweisen. Nach einer von H. Wieser (8) ausgeführten Analyse enthielt der Plagioklas neben Spuren von $PO_5$, MgO und KO :

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MnO | CaO | NaO | HO | Summe | Sp. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 45·49 | 22·86 | 1·69 | 2·04 | 1·76 | 21·81 | 3·08 | 1·84 | 100·57 | 2·817. |

Granulit.

A. Stelzner (9) publicirt folgende von Rube und O. Prölss ausgeführte Analysen sächsischer Granulite und mit ihnen verknüpfter Gesteine :

1. bis 3. Normaler Granulit. 1. Neudörfchen bei Mittweida. 2. Klaumühle bei Limbach. 3. Röhrsdorf.

4. und 5. Gneifsgranulit. 4. Steina bei Hartha. 5. Harmannsdorf bei Burgstädt.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1254. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1350. — (3) Sill. Am. J. [3] **1**, 82, 182; Jahrb. Min. 1871, 428. — (4) Züricher Vierteljahrsschr. **16**, 175; Jahrb. Min. 1872, 653. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1864, 879. — (6) Vgl. diesen Jahresber. S. 1155. — (7) Verh. geol. Reichsanst. 1870, 336; Jahrb. Min. 1871, 416. — (8) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 89; Jahrb. Min. 1871, 517. — (9) Jahrb. Min. 1871, 244.

6. Normaler Granulit. Penig. Granulit.

7 bis 9. Trappgranulite. 7. Ringethal bei Mittweida. 8. Klaumühle bei Limbach mit 2. wechsellagernd. Ein mit 6. wechsellagernder Trappgranulit enthielt 61·81 Proc. $SiO_2$. 9. Hartmannsdorf bei Burgstädt.

10. und 11. Gabbro. 10. Dicht, Böhringen. 11. Mittelkörnig, Mahlitzsch bei Roſswein.

12. Hypersthenit. Höllenmühle bei Penig.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | FeO | MnO | CaO | MgO | KO | NaO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 75·80 | 12·09 | 2·18 | — | 1·45 | 0·38 | 4·27 | 2·72 | 0·63 | 99·52 |
| 2. | 75·46 | 12·09 | 3·38 | — | 1·22 | 0·66 | 3·96 | 2·46 | 0·63 | 99·86 |
| 3. | 75·46 | 13·45 | 2·22 | — | 0·73 | 0·42 | 3·65 | 2·48 | 1·11 | 99·51 |
| 4. | 74·60 | 12·84 | 2·39 | — | 0·73 | 0·23 | 5·82 | 2·39 | 1·02 | 100·02 |
| 5. | 73·47 | 11·07 | 5·33 | — | 1·81 | 0·73 | 3·76 | 2·89 | 0·77 | 99·83 |
| 6. | 72·97 | 12·69 | 4·10 | — | 2·33 | 0·63 | 3·46 | 3·16 | 0·58 | 99·92 |
| 7. | 56·92 | 14·63 | 12·14[1]) | — | 8·56 | 6·10 | — | — | 1·46 | 99·81 |
| 8. | 49·95 | 13·95 | 15·97[1]) | — | 10·37 | 7·91 | — | — | 1·67 | 99·82 |
| 9. | 49·73 | 12·81 | 16·75[1]) | — | 11·13 | 7·41 | — | — | 1·94 | 99·77 |
| 10. | 50·54 | 12·90 | 13·01 | 2·28 | 10·95 | 6·85 | 0·82 | 2·03 | 1·08 | 100·46 |
| 11. | 49·45 | 19·28 | 11·93 | Spur | 9·86 | 4·18 | — | 2·59 | 2·35 | 99·86[2]) |
| 12. | 48·85 | 19·45 | 8·15 | Spur | 17·51 | 3·85 | — | — | 1·03 | 99·66[3]). |

[1]) Wegen des Gehalts an Magneteisen wohl richtiger $Fe_3O_4$. [2]) Incl. 0·22 $SO_3$. [3]) Incl. 0·82 $CO_2$.

Die mineralogische Untersuchung ergab für die normalen und gneiſsartigen Granulite, die unter einander durch vielfache Uebergänge verknüpft sind, als Bestandtheile Quarz, Orthoklas mit etwas Granat und Cyanit, gelegentlich Glimmer, für die mit ihnen wechsellagernden, aber *nie* durch Uebergänge verknüpften Trappgranulite Quarz, einen plagioklastischen Feldspath, Magneteisen (weshalb das FeO der Analysen zu $Fe_3O_4$ umzurechnen wäre), einen grünen Glimmer und Granat in sehr wechselnder Menge. Nach diesen Beobachtungen hält Stelzner die Granulite und Trappgranulite für gleichalterig, erstere für metamorphosirt, letztere für feinkörnige Varietäten des Gabbro's und Hypersthenits (?), wie denn auch die letzteren in Wechsellagerung mit granulitischen Gesteinen auftreten.

**Quarzporphyr.** J. Stingl (1) analysirte eine zweite Varietät des Quarzporphyrs (2) aus dem Saubachthale bei Teplitz :

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | KO | NaO | HO | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 75·47 | 15·07 | 3·86 | 0·95 | 0·63 | 1·85 | 0·51 | 1·43 | 99·77 | 2·567. |

**Eklogit.** R. v. Drasche (3) liefert eine mineralogisch-mikroskopische Untersuchung der Eklogite, welche Er in Omphacit und in Hornblende führende theilt. Es zählen zu den ersteren die Fundorte : Saualpe, Fichtelgebirge (Eppenreuth, Stambach, Hof), Oesterreich (Karlstätten, Gurhof), Bacher Gebirge; zu letzteren Fattigau (Fichtelgebirge), Dep. Hautes Alpes, Heiligenblut (Kärnthen) Greifendorf (Sachsen). Zu dem Katalog der accessorischen Bestandtheile der bayerischen Eklogite giebt F. Sandberger (4) Nachträge.

**Hypersthenfels.** Einer Arbeit A. Stelzner's (5) über Gesteine des Altai entnehmen wir lediglich die von v. Kiel ausgeführte Analyse des sogenannten Trapps vom Schlangenberg, eines Ganggesteins, das aus Hypersthen, Magneteisen und einem triklinen Feldspath besteht. Die Alkalien (c. 2 Proc.) wurden nicht bestimmt.

| $SiO_2$ | $TiO_2$ | $Al_2O_3$ | FeO | CaO | MgO | MnO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 48·45 | 0·98 | 17·60 | 12·32 | 8·20 | 6·87 | 1·84 | 1·80 | 98·06. |

**Epidotfels.** Ein aus Epidot und Quarz mit wenig Hornblende und Albit bestehendes Gestein wurde von G. H. S. Ulrich (6) aus Victoria, Australien, beschrieben und von C. Newbery in zwei Varietäten, einer dichten grünen (A.) und einer quarzreicheren (B.) analysirt :

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 63, 325; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 454. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1355. — (3) Min. Mitth. 1871, 85; Jahrb. Min. 1872, 650. — (4) Jahrb. Min. 1872, 302. — (5) Nach einem Separatabdruck aus B. v. Cotta, der Altai, Leipzig 1871; im Ausz. Jahrb. Min. 1871, 182; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 160. — (6) Aus Contributions to the Mineralogy of Victoria in Jahrb. Min. 1871, 74.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 51·80 | 20·80 | 15·20 | 12·20 | — | 100 |
| B. | 59·62 | 17·86 | 5·60 | 14·65 | 2·48 | 100·21. |

Als neuen Fundort für einen nur aus Olivin und Chromeisen bestehenden Olivinfels giebt R. v. Drasche (1) Kraubat, Obersteiermark, an. — Als bisher übersehenen Bestandtheil des Olivinfelses führt F. Sandberger (2) Apatit auf. In dem Gesteine von Lherz bestimmte A. Hilger 0·096 bis 0·112 Proc. $PO_5$. Eben so reagirten fast alle Proben auf Kobalt. Olivinfels.

R. Hagge (3) liefert mikroskopische Untersuchungen des Gabbro's, Hypersthenits und hierher gehörender Serpentine. Aus dem Detail sei hier nur der Nachweis von *Olivin* in mehreren Gabbro-Gesteinen erwähnt. Gabbro.

E. Ludwig (4) publicirt folgende Analysen von Diabas und ihm eng verknüpften Gesteinen von der mährisch-schlesischen Gränze. Diabas.

1. Diabas von Krockersdorf bei Sternberg in Mähren; analysirt von J. Wolff. Enthält Spuren von $TiO_2$ und LiO.

2. Schalstein son Rietsch nahe dem vorigen Fundorte; analysirt von R. Weinholdt. a) Durch Essigsäure ausziehbar, b) Rest. Außerdem Spuren von $TiO_2$.

3. Schwarzer Schiefer, in dem erzführenden Schalsteinzuge bei Bärn in Mähren mit Magneteisen vorkommend. Als Gemengtheil läßt sich Stilpnomelan erkennen. Spec. Gew. = 3·142. Analysirt von K. Sárkany.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MgO | CaO | CaO | KO | HO | $CO_2$ | Summe | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 45·26 | 16·02 | 7·29 | 7·09 | 6·40 | 8·11 | 4·04 | 0·33 | 3·60 | 0·59 | 98·73 | |
| 2 a. | 0·86 | 1·34 | — | 0·78 | 0·85 | 5·12 | — | — | — | 4·02 | 12·92 | 101·30 |
| b. | 42·91 | 15·73 | 4·17 | 6·41 | 5·37 | 4·20 | 3·15 | 0·81 | 5·68 | — | 88·38 | |
| 3. | 26·76 | 13·81 | 9·25 | 34·03 | 2·37 | 4·38 | 1·54 | 2·40 | 3·04 | 0·58 | 98·16. | |

H. Dworzák (5) analysirte zwei Diabas-Mandelsteine

(1) Min. Mitth. 1871, 57. — (2) Jahrb. Min. 1871, 621. — (3) Nach einer Dissertation im Jahrb. Min. 1871, 946; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 317. — (4) Min. Mitth. 1871, 107. — (5) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 353.

Diabas. aus dem Devon Mährens. 1) Windmühlberg bei Sternberg; 2) Eisensteingruben von Wächtersdorf bei Sternberg:

| | X[1]) | $SiO_2$[2]) | FeO | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | CaO | MgO | $PO_5$ | $CO_2$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 36·16 | 0·08 | 3·05 | 1·20 | 1·45 | 30·9 | 1·08 | 2·4 | 24·12 | 100·44 |
| 2. | 36·47 | 0·13 | 7·64 | 1·31 | 2·57 | 22·41 | 4·78 | 2·6 | 21·94 | 99·85. |

[1]) Unlöslicher Rückstand. [2]) Lösliche $SiO_2$.

H. Behrens (1) publicirt mikroskopische Untersuchungen über Zusammensetzung und Structur *dioritischer* und *diabasischer* Gesteine. Er macht darauf aufmerksam, daſs der Feldspath in diesen Gesteinen mitunter sehr zurücktritt und durch ein Feldspathglas ersetzt wird oder nur in ganz vereinzelten Individuen vorkommt. Augit und Hornblende waren in den untersuchten Proben (c. 30) ungefähr gleich verbreitet, nur wenige ganz frei von einem dieser Bestandtheile, der Menge nach Hornblende vorherrschend. Einen sehr wesentlichen Antheil an der Zusammensetzung nimmt die verschieden gedeutete grüne Masse, die Behrens als Glas erkennt. Apatit ward in den meisten der betreffenden Gesteine, Quarz selten gefunden, häufig endlich Kalkspath, der nach des Verfassers Ansicht sich nicht immer als Product eines Zersetzungsprocesses deuten läſst.

F. Zirkel (2) untersuchte die Gesteine der Hebriden. Dunkelgefärbte basische Eruptivgesteine der Insel Arran, für welche Zirkel die Bezeichnung „*Trapp*" benutzt, bestehen aus Plagioklas, Augit und Magneteisen, mitunter auch aus Quarz oder Olivin, welche letztere beiden Bestandtheile sich gegenseitig auszuschlieſsen scheinen. Dagegen führen die Gesteine weder Nephelin noch Leucit. Während ein Theil dieser „*Trappe*" der Steinkohlenformation angehört, sind *Felsitporphyre*, charakterisirt durch

(1) Jahrb. Min. 1871, 460. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 23, 1; Jahrb. Min. 1871, 295 u. 414.

sanidinähnlichen Orthoklas, jünger. Der Quarz derselben zeigt im Gegensatze zu dem der meisten Felsitporphyre nicht nur P., sondern die Combination ∞P . P. — Aufser-dem treten noch jüngere „Trappe" auf. — Die mikroskopische Untersuchung des *Pechsteins* von Arran ergab als Grundmasse ein fast farbloses Glas mit Quarz-, Feldspath- und Hornblende-Ausscheidungen, die erstern beiden reich an fremden Einschlüssen. — Auf Mull treten in tertiären Basalten diabasartige Gesteine und Olivingabbro auf. Der Olivin des letzteren ist im Gegensatze zu dem des Basaltes reich an nadelartigen Einschlüssen. — Von Skye beschreibt Zirkel des Nähern die Lagerungsverhältnisse des in Marmor verwandelten Liaskalkes im Thale Strath. Die eingehenden Schilderungen der Altersverhältnisse der Eruptivgesteine müssen hier übergangen werden. Diabas.

R. v. Drasche (1) analysirte drei serpentinartige Gesteine: Serpentin.

1. Windisch-Matrey, Nordtirol, in Kalkglimmerschiefer eingelagert. Die mikroskopische und chemische Untersuchung weist auf zwei rhombische Mineralien, Ankerit, Magneteisen und Diallag hin.

2. und 3. Heiligenblut, Kärnthen, ein Hornblendeschiefer in Kalkglimmerschiefer eingelagert. 2. Dunkelgrün; die Dünnschliffe zeigen grofse Uebereinstimmung mit denen von Nr. 1. 3. Von vielen Magneteisenadern durchzogen, einem ächten Serpentin äufserlich sehr ähnlich.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | CaO | MgO | $CO_2$ | HO | Summe | Sp. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 41·57 | 0.67 | 2·63 | 5·81 | 1·22 | 36·66 | 0·51 | 11·88 | 100·45 [1]) | 2·69 |
| 2. | 40·39 [2]) | 1·68 | 9·98 | 3·82 | 4·78 | 30·12 | — | 9·86 | 100·13 | 2·79 |
| 3. | 41·05 | 1·67 | 8·82 | 3·15 | 3·76 | 33·70 | — | 8·45 | 100·60 | 2·91. |

[1]) Bei Anwendung gröfserer Mengen wurden 0·28 NiO gefunden. [2]) Im Original und den Excerpten steht fälschlich 30·39.

v. Drasche trennt diese Gesteine von den eigentlichen Serpentinen und betrachtet sie als Gemenge von Magneteisen, Diallag, Bastit (?) und Bronzit (?), während die ächten Serpentine stets aus Olivingesteinen entstanden sind.

(1) Min. Mitth. 1871, 1; Jahrb. Min. 1872, 822.

Ophit. W. King und T. H. Rowney (1) untersuchten den Ophit von Skye. Sie kommen zu dem Schlusse, dafs das Gestein liasischen Alters sei, behaupten die Identität der auftretenden eozonalen Structur mit dem Eozoon canadense und bezweifeln hiernach die organische Natur des letzteren.

Melaphyr. H. Höfer (2) schildert die Melaphyre der niederen Tátra in Ungarn. Dem geologischen Alter nach gehören die Gesteine der mittleren Trias an und werden vom Verfasser in die *vier* durch Uebergänge verknüpften Abtheilungen eingetheilt: 1) dichte, 2) krystallinische, 3) porphyrartige, 4) Mandelsteine. Der chemischen Untersuchung, bei der sie sich sämmtlich phosphorsäure- und titanfrei erwiesen, unterlagen folgende Varietäten :

1. Dicht, schwarzviolett, Südende des Blumenthals, nördlich von Grenitz im Zipser Comitat. In der Grundmasse sind nur sehr dünne Nadeln entwickelt, die als Feldspath gedeutet werden.

2. Dicht, schwärzlichgrau, ohne alle Mineralausscheidungen. Bett der schwarzen Waag bei Hoskowa, Liptauer Comitat. Analysirt von E. Glasl.

3. Während die typischen krystallinischen Varietäten wegen naher Uebereinstimmung mit den dichten nicht analysirt wurden, ist der untersuchte auffallend säurearm. Er läfst in einer grünen Grundmasse einzelne schwarze Körner und sehr kleine Nadeln (vermuthlich Feldspath) erkennen.

4. Melaphyrporphyr, südöstlich von Luczivna, Zipser Comitat. In einer schwärzlichvioletten magneteisenhaltigen Grundmasse (c.) liegen grünliche Feldspathe (b.). a. Gesammtanalyse.

5. Melaphyrporphyr mit grünen Feldspathen, Delessit und Kalkspath in der Grundmasse. Bistrathal bei Bries.

6. Nischne Chmelenicthal bei Svarin. Porphyr im Uebergange zu Mandelstein, durch Abrundung der Feldspatheinschlüsse und Zersetzung derselben zu einem grünen Mineral und Kalkspath.

7. Melaphyrmandelstein. Schwarzwaag. Als Mandelausfüllung treten Delessit, Kalkspath, Mesitin, Quarz, Achat auf, in Gängen Pistazit, Heulandit, Quarz und Kalkspath mit Kupferkies und Malachit.

(1) Im Ausz. aus R. Irish Ac. Proc. in Jahrb. Min. 1871, 888. — (2) Jahrb. Min. 1871, 113; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 138.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | CaO | MgO | KO | NaO | $CO_2$ | HO | Summe | Sp. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 52·75 | 10·80 | 20·24 | 3·84 | 2·36 | 0·41 | 1·54 | 3·62 | 1·99 | 3·10 | 100·65 | 2·852 |
| 2. | 50·41 | 21·40 | 11·07 | 4·95 | 3·31 | 0·94 | 2·26 | 3·91 | — | 3·33 | 101·58 | 2·734 |
| 3. | 48·69 | 12·81 | 10·77 | 9·48 | 7·99 | 0·99 | 1·66 | 3·56[1]) | — | 3·36 | 99·26 | 2·859 |
| 4 a. | 52·46 | 19·65 | 10·86 | 1·92 | 5·30 | 0·65 | 1·57 | 2·89 | — | 4·81 | 100·11 | 2·689 |
| b. | 53·26 | 24·28 | — | 2·96 | 6·88 | 0·56 | 2·47 | 4·68 | — | 3·98 | 99·02 | 2·633 |
| c. | 50·65 | 16·32 | 15·03 | 2·33 | 4·45 | 0·63 | 1·79 | 3·44 | — | 5·14 | 99·78 | 2·751 |
| 5. | 52·21 | 12·84 | 16·35 | 5·67 | 3·67 | 1·18 | 0·98 | 1·90 | 2·01 | 4·50 | 101·26 | 2·816 |
| 6. | 51·80 | 7·78 | 20·99 | 5·34 | 3·10 | 0·47 | 2·25 | 2·71 | 1·29 | 3·77 | 99·50 | 2·856 |
| 7. | 42·75 | 14·04 | 14·10 | 2·50 | 9·10 | 0·57 | 2·22 | 4·29 | 7·69 | 3·49 | 100·75 | 2·727. |

[1]) Im Original steht fälschlich 5·56.

Indem Höfer den unter 4 b. analysirten Feldspath als *Andesin* interpretirt, glaubt Er denselben auch als vorwiegenden Bestandtheil (72 Proc.) der Grundmasse 4 c. annehmen zu müssen und definirt zunächst die Porphyre, in zweiter Linie aber auch die übrigen Melaphyr-Varietäten, als Gemenge aus *Andesin*, *Magneteisen* und *freier Kieselsäure*, oder, statt letzterer, „mit weniger Wahrscheinlichkeit" aus einem übersauren Eisensilicat.

G. Stache (1) liefert Beiträge zur Petrographie der Eruptivgesteine (Andesit, Trachyt, Rhyolith) in der Umgegend von Unghvár, Ungarn. Da keine Analysen beigegeben sind, begnügen wir uns mit einem Citat, ebenso hinsichtlich einer Arbeit F. Kreutz's (2) über die Trachyte des Vihorlat-Gutin-Gebirges in NO-Ungarn. Jüngere krystallinische Gesteine. Andesit, Trachyt, Rhyolith.

J. Niedzwiedzki (3) publicirt eine mikroskopisch-mineralogische Untersuchung einiger vulkanischer Gesteine (Obsidian, Trachyt, Basalt) von Aden, Arabien.

K. v. Hauer (4) analysirte das gewöhnlich als Basalt bezeichnete säulenförmig abgesonderte Gestein von Macska Rév am Südende der Schemnitzer Trachytgruppe. Es steht den jüngeren Andesiten Ungarns nahe, mit denen es auch

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. **21**, 379; Jahrb. Min. 1872, 754. — (2) Jahrb. geol. Reichsanst. **21**, 1. — (3) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **63**, 549. — (4) Jahrb. Min. 1871, 298; Verh. geol. Reichsanst. 1870, 337.

einen ausgeschiedenen Kalknatronfeldspath theilt, bisher für Sanidin gehalten.

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | FeO | CaO | MgO | KO | NaO | X[1] | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 61·70 | 14·00 | 6·15 | 6·47 | 2·65 | 1·45 | 6·10 | 2·09 | 100·61. |

1) Glühverlust.

Basalt. E. Bořicky (1) untersuchte die Basalte des böhmischen Mittelgebirges mikroskopisch und lieferte von einem typischen Leucitbasalte (von Paškopola), der in kleinkörniger Grundmasse Leucit, Augit, Nephelin und selten Olivin erkennen liefs (Feldspath scheint zu fehlen), folgende Analyse :

| $SiO_2$ | $PO_5$ | $TiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | X[1] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 43·719 | 0·107 | 0·610 | 27·344 | 11·658 | 4·495 | 1·698 | 7·369. |

1) Alkalien und Wasser.

Von 74 Basaltproben waren vier noseanhaltig.

R. Büttner (2) analysirte den Basalt des Mullwitzer Berges bei Löwen (Schlesien) und seine Zersetzungsproducte.

1. Basalt mit Olivin, magnetisch. 2. und 3. Frei von Olivineinschlüssen. 4. und 5. Verwitterter Basalt. 6. Basaltthon. 7. Bolartige Substanz, leberbraun, matt, in Nestern auftretend. 8. Steinmarkähnliche Substanz, weifs, mit opalartigem röthlichgelbem Ueberzug. 9. Faseriger Kalksinter, die Basaltkugeln umhüllend oder in Adern durchsetzend.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MnO | CaO | MgO | NaO | KO | HO | Summe | Sp. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 44 54 | 9·11 | — | 12·60 | 0·21 | 13·68 | 13·88 | 3·67 | 0·47 | 1·07 | 99·65 | 3·142 |
| 2. | 44·85 | 10·85 | — | 13·05 | 0·35 | 13·73 | 10·88 | 3·11 | 0·92 | 1·47 | 99·21 | 3·098 |
| 3. | 45·44 | 10·30 | — | 13·18 | 0·14 | 13·89 | 10·89 | 3·07 | 0·70 | 1·24 | 98·94 | ? |
| 4. | 46·55 | 9·39 | — | 16·65 | — | 13·24 | 8·30 | 0·40 | 0·32 | 4·68 | 99·58 | 2·58 |
| 5. | 47·28 | 11·01 | — | 13·94 | — | 12·82 | 6·19 | 0·38 | 0·45 | 7·04 | 99·11 | 2·45 |
| 6. | 53·01 | 14·49 | — | 14·87 | — | 2·85 | 2·39 | 0·25 | 0·19 | 10·65 | 98·70 | 1·98 |
| 7. | 61·43 | 14·63 | 7·88 | — | — | 1·56 | 1·81 | 0·18 | 0·33 | 11·84 | 99·66 | ? |
| 8. | 53·56 | 24·58 | 2·58 | — | — | 2·06 | 2·30 | — | — | 14·07 | 99·15 | 1·94 |

| | $CaO, CO_2$ | $MgO, CO_2$ | $2 Mn_2O_3, 3 HO$ | $2 Fe_2O_3, 3 HO$ | $3 CaO, PO_5$ | HO[1] | X[2] | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9. | 89·97 | 2·83 | 0·76 | 0·40 | 0·35 | 0·28 | 4·84 | 99·43. |

1) Zwischen 100 und 125°. — 2) Rückstand nach Auflösen in HCl. Das Fe in Nr. 1. bis 5. ist theilweise als Oxyd vorhanden. Aufserdem enthält 1. bis 3. $PO_5$ und $TiO_2$ und zwar 3 = 0·09 $PO_5$, 1 = 0·42 $TiO_2$.

(1) Aus den Berichten der böhm. Ges. d. Wiss. in Prag in Jahrb. Min. 1871, 524; 1872, 540. — (2) Das untere Flufsgebiet der Glatzer Neisse. Breslau, 10.

Aus den unverwitterten Basalten ging bei Einwirkung von Salzsäure von 1·12 spec. Gew. in Lösung nach *einem* Monat 23·62 Proc., nach dem 2. Monat 7·76, dem 3. = 3·10, 4. = 2·65, 5. = 1·66, in Summe 38·79 Proc. Wasser zog $SiO_3$, $Al_2O_3$, CaO, MgO, KO, NaO, $PO_5$ und $SO_3$, bei Nr. 1. auch Cl aus, und zwar nach 6 bis 10 stündiger Einwirkung, bei Nr. 1. 0·128, 2. = 0·196, 3. = 0·111 Proc. in Summe.

Als Fortsetzung Seiner Untersuchung über die veränderten Kohlen des Meifsners (1) unterwarf A. v. Lasaulx (2) dieselben der v. Kobell'schen Probe auf elektrische Leitungsfähigkeit. Nur die vollkommen anthracitähnlich gewordene Kohle leitete schwach, die Stangenkohle gar nicht, eben so wenig aber auch die künstlich geglühten. Dieselben Ursachen, welche den nach dem Glühen noch auffallend hohen Bitumengehalt bedingen, mögen auch den Eintritt der Regel, dafs geglühte Kohlen gute Leiter sind, verhindert haben. Kohlen im Contact mit Basalt.

Ausgezeichneten polaren Magnetismus fand F. Gonnard (3) an dem Dolerite von Saint-Germain-Lembron, Auvergne. Dolerit, Tachylyt.

H. Möhl (4) beschreibt und analysirt die Gesteine der Sababurg in Hessen.

Das Hauptgestein ist ein *Dolerit*, reich an Labrador, welcher in augitischer oder in glasiger Masse eingebettet ist. Olivin und Nephelin treten zurück, dagegen sind Titaneisen und Magneteisen reichlich vorhanden, in den kleinen Hohlräumen auch Apatitnadeln. Ihn behandelt Analyse A. Aufserdem finden sich *tachylytische* und *basaltische* Gesteine vermuthlich als Gangausfüllung. Tachylyt tritt in Knollen auf, die in Kern und Rinde verschiedene Gesteinsbeschaffenheit erkennen lassen. Den Kern bildet ein braunes homogenes Glas, reich an schwarzen Punkten, in äufserster Dünne über eingeschlossene trikline Feldspathe hinweggegossen. [Analyse B. (5)]. Die poröse Rinde zeigt unter dem Mikroskop ein gelbbraunes Glas, reich an ellipsoïdischen Magneteisenconcretionen, im Innern, gleichsam als Achse, eine schwarze Linie oder eine

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1363. — (2) Sitzungsber. d. niederrheinischen Ges. 1871, 152. — (3) Compt. rend. **73**, 1447. — (4) Die Gesteine der Sababurg, Cassel 1871; Jahrb. Min. 1871, 885. — (5) Unter der Voraussetzung, dafs in der Ueberschrift der Analyse „II." ein Druckfehler für „I." ist, wie aus dem Texte hervorzugehen scheint.

Leiste triklinen Feldspaths. Den Tachylyt betrachtet Möhl als ein dünnflüssiges Lavaglas, als das erste Erstarrungsproduct im Eruptionskanal. Die Analyse C. betrifft einen Tachylyt von Bobenhausen bei Ulrichstein im Vogelsgebirge. Tief nelkenbraunes Glas mit schwarzen Punkten, um welche herum die Glassubstanz hofartig heller gefärbt ist. — Im Gegensatze zu Breithaupt's Charakteristik des Tachylyts sind beide Proben *schwer* schmelzbar, die erstere auch nur *schwer durch Salzsäure zersetzbar*, so daſs die Anwendung des Namens, wenigstens für das Sababurggestein, nicht thunlich erscheint.

| | $SiO_2$ | $TiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MnO | CaO | MgO | KO | NaO | $PO_5$ | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 54·62 | 1·26 | 16·42 | 8·92 | 7·88 | 0·33 | 7·23 | 2·08 | 1·85 | 4·23 | 0·83 | 1·24 | 101·39 |
| B. | 54·94 | 0·28 | 19·36 | 3·68 | 6·48 | 0·06 | 6·27 | 2·16 | 0·73 | 3·14 | 0·04 | 2·16 | 99·29 |
| C. | 51·08 | 1·24 | 16·38 | 4·27 | 7·33 | 0·31 | 8·12 | 2·07 | 3·63 | 6·12 | 0·05 | 0·78 | 101·38 |

Auſserdem Spuren von Cl, in 2. von Fl.

Spec. Gew. a in Stücken, b als Pulver : 1a = 2·6860, 1b = 2·6892, 2a = 2·7130, 2b = 2·7152, 3a = 2·8172, 3b = 2·8214.

Nach F. Sandberger (1) zeigt der Tachylyt vom Säsebühl bei Göttingen eine besonders deutliche Fluidalstructur.

Laven. A. v. Lasaulx (2) liefert eine Fortsetzung Seiner Untersuchungen der vulcanischen Gesteine der Auvergne (3). Wir entnehmen folgende Analysen :

1. bis 4. Laven des *Puy de Pariou*. 1. *Durtol*. Blaugrau, dicht. Ausgeschieden sind nur kleine Sanidine und Augite, kein Olivin. Das Mikroskop zeigt Oligoklas, Augit, seltener Hornblende und Magneteisen in einer hellen glasigen Grundmasse. 2. *Villars*. Lichtgrau, kryptokrystallinisch, ohne alle Ausscheidungen. In den Poren findet sich Eisenglanz und Glimmer. Die mikroskopische Untersuchung läſst eine glasige Grundmasse mit Plagioklas. wenig Augit und Magneteisen und ganz einzelnen Hornblendenadeln erkennen. Auch Apatit wurde nachgewiesen. 3. Blöcke aus dem vulkanischen Sande. In einer dichten hellgrauen Grundmasse liegt viel Sanidin, Hornblende und kleine Glimmerblättchen. Vergröſsert läſst sich eine glasige Grundmasse reich an Krystallnädelchen erkennen und in ihr ausgeschieden gestreifter Feldspath, Hornblende, Augit und Sanidin. 4. Asche. Dieselbe ist sehr reich an Glasmasse und Feldspathbruchstücken; daneben ist Augit, Magneteisen, Hornblende, wenig Glimmer und Hauyn zu erkennen. Auffallend ist der hohe Gehalt an $Mn_3O_4$.

(1) Jahrb. Min. 1871, 622. — (2) Jahrb. Min. 1871, 673. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1365.

5. *Puy de la Nugère.* Der bekannte „Baustein von Volvic“. In Laven. einer kryptokrystallinischen Grundmasse liegt Sanidin und Hornblende ausgeschieden. Olivin fehlt. Der Angabe von Delesse gegenüber, auch Quarz sei in der Lava enthalten, bemerkt Lasaulx, dafs der von Ihm selbst gefundene ein granitischer Einschlufs gewesen sei. Die Poren sind mit Eisenglanz und Glimmer erfüllt.

6. *Puy de Montchié.* Dunkel, grau oder rothbraun, fein porös. In einer dichten Grundmasse liegt viel Hornblende, selten Feldspath. Unter dem Mikroskop zeigt sich die Grundmasse theils glasig, theils durch Krystalliten und Hornblende krystallinisch, daneben Feldspathprismen, Hornblende und Magneteisen.

7. bis 11. *Aeltere Trachyte.* 7. *Rigolet-haut.* Den Laven von Volvic und Pariou sehr ähnlich. Sanidin, Hornblende, titanhaltiges Magneteisen, Augit (Diopsid?) und Titanit liegen in einer grauen Grundmasse, die sich im Dünnschliff in ein halb glasiges, halb krystallinisches Gemenge auflöst, worin Oligoklas und Hornblende erkennbar ist. Die grofsen Sanidine sind reich an Einschlüssen. 8. *Durbise.* Gegen das vorige Gestein ist die Hornblende etwas zurücktretend. In den Poren Glimmer und selten Tridymit. 9. *Puy Capucin.* Hellgelb, porös, wenig hart. In einer unter dem Mikroskop halb krystallinisch halb glasig erscheinenden Grundmasse liegen grauweifse Feldspathe, Hornblende, Glimmer, wenig Magneteisen, in den Poren Tridymit. 10. Blöcke vom Puy Capucin und der Vallée de la cour, wohl Auswürflinge. Das Gestein stellt ein zerbröckelndes feinkörniges Gemenge von Sanidin und Hornblendeprismen dar, zwischen welche sich nur wenig Glasmasse, reich an Dampfporen einschiebt. 11. Ebenfalls Auswürflinge vom *Ravin des Egravats,* in Tuff eingelagert. In einer durchaus glasigen Bimsstein-Grundmasse liegen Sanidintafeln, reich an Einschlüssen, einzelne Hornblendeprismen von eigenthümlicher, an Aktinolith erinnernder Structur, grüne Augite und viel Glimmer. Lasaulx führt für die Gesteinsvarietät den Namen *Sanidinit-Bimsstein* ein.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $Mn_2O_3$ | MnO | CaO | MgO | KO | NaO | HO | Summe | Sp. G. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 54·62 | 18·73 | 10·09 | — | — | 7.81 | 2·68 | 3·02 | 2·91 | 0·52 | 99·88 | 2·85 |
| 2. | 57·51 | 16·83 | 10·40 | — | — | 6·54 | 1·89 | 2·21 | 3·86 | 0·43 | 99·67 | 2·69 |
| 3. | 61·21 | 18·15 | 6·72 | — | — | 4·30 | 1·93 | 2·82 | 5·12 | 0·32 | 100·57 | 2·651 |
| 4. | 56·50 | 18·55 | 5·80 | 4·58 | — | 6·21 | 2·05 | 3·77 | 2·36 | — | 99·82 | 2·61 |
| 5. | 61·92 | 19·51 | 5·01 | — | Spur | 4·28 | 1·20 | 2·51 | 5·63 | 0·32 | 100·38 | 2·718 |
| 6. | 52·31 | 17·83 | 13·63 | — | 0·29 | 6·11 | 3·68 | 2·46 | 3·41 | 0·25 | 99·97 | 2·82 |
| 7. | 53·33 | 18·21 | 9·87 | — | — | 7·56 | 3·50 | 3·42 | 5·24 | 0·45 | 101·58 | 2·63 |
| 8. | 54·42 | 18·31 | 8·52 | — | — | 6·91 | 3·42 | 2·61 | 5·55 | 0·58 | 100·42 | 2·63 |
| 9. | 58·34 | 18·14 | 10·08 | — | — | 3·94 | 2·31 | 3·02 | 3·83 | 0·72 | 100·38 | 2·59 |
| 10. | 56·01 | 18·92 | 9·80 | — | — | 5·96 | | 5·63 | 3·30 | 0·65 | 100·60[1] | 2·62 |
| 11. | 64·29 | 17·02 | 3·55 | — | — | 3·45 | 0·93 | 4·52 | 4·82 | 1·25 | 99·83 | 2·491 |

[1] Incl. 0·33 FeO. Aufserdem in Nr. 2., 5. und 6. Spuren von $PO_5$, in 5. und 8. von $TiO_2$.

Laven.

C. W. C. Fuchs (1) bespricht nach eigenen und fremden Beobachtungen die *Veränderungen in der flüssigen und erstarrenden Lava*, wobei Ihm als Typus einer basischen Lava die des Vesuvs, als Repräsentant einer sauren die von Ischia dient. Er unterscheidet die Veränderungen als mechanische (Zertrümmerung, Umschmelzung) und als chemische. Die ersteren führen, obgleich sie eine genaue Altersfolge in den componirenden Mineralien nicht erkennen lassen, zu der Annahme, dafs Leucit (2) in der Vesuvlava, Sanidin in der Ischialava zu den ältesten, Sodalith in beiden zu den jüngsten Bildungen zählen. Unter den chemischen Veränderungen sind Reductionen häufiger als Oxydationen, Vermehrung der Basicität (besonders durch Aufnahme des in NaO und ClH zerfallenden NaCl) häufiger als die Entführung der Basen durch saure Dämpfe. Die vielbesprochenen Kalkfragmente, welche bald gänzlich, bald äufserlich in Marmor umgewandelt erscheinen, sind nach Ihm nicht in Lava, sondern in leucitfreie Tuffbreccie eingebettet, wodurch der „Beweis für die feurige Metamorphose hinfällig werden würde."

Sedimentgesteine. Kalkstein

O. Rummler (3) analysirte die Schichtenreihe obersilurischer Kalksteine von Dworec bei Prag.

Die im Folgenden gegebenen Bezeichnungen beziehen sich auf die von Barrande angenommenen Etagen. Das mit V bezeichnete Gestein Nr. 5. ist ein Verwitterungsproduct des Kalkes $E_2$.

| | $CaCO_3$ | $MgCO_3$ | $Ca_3PO_8$ | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ [1]) | X [2]) | Y [3]) | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. ($G_1$) | 72·41 | Spur | 1·39 | 0·77 | 0·61 | 2·43 | 15·68 | 6·99 | 0·35 | 100·63 |
| 2. ($F_2$) | 89·30 | 8·93 | 0·23 | 0·61 | Spur | Spur | 0·78 | Spur | 0·13 | 99·98 |
| 3. ($F_1$) | 66·52 | 4·27 | 0·50 | 0·05 | 1·04 | 2·03 | 15·32 | 10·32 | 0·28 | 100·33 |
| 4. ($E_2$) | 89·41 | 0·95 | 0·14 | 0·53 | 1·20 | 0·19 | 2·12 | 5·10 | 0·17 | 99·81 |
| 5. (V) | 13·99 | 1·09 | 0·29 | 3·21 | 2·37 | 1·62 | 65·20 | 8·89 | 2·34 | 99·00 |
| 6. ($E_1$) | 69·76 | 1·10 | 1·06 | 0·57 | 0·60 | 1·54 | 14·76 | 10·06 | 0·54 | 99·99. |

1) Lösliche $SiO_2$. — 2) Unlöslicher Rückstand. — 3) Bitumen.

Aufserdem Spur von $Mn_2O_3$ in Nr. 2, von $SO_3$ in Nr. 1.

(1) Min. Mitth. 1871, 65; Jahrb. Min. 1872, 540. — (2) Vgl. hierzu G. v. Rath in Zeitschr. geol. Ges. 22, 727. — (3) Aus den Prager Technischen Blättern in Verh. geol. Reichsanst. 1871, 318.

Kalkstein.

In Fortsetzung der Untersuchungen württembergischer Gesteine und ihrer Verwitterungsproducte (1) analysirten E. Wolff und R. Wagner (2) den grobsandigen Liaskalkstein von Ellwangen. Aus dem reichen analytischen Material der Abhandlung, welche die Verwitterungsprocesse des Gesteins erschöpfend schildert, können wir wegen Raummangels nur die folgenden vier Analysen entnehmen :

1. Unverwitterter, aber stark serklüfteter Kalkstein, ungleich an Gehalt von Sand und Thon und Petrefacten (vorwaltend Gryphiten).

2. Plattenförmige Gesteinsbröckchen, braungelb gefärbt, dem Kalkstein 1. lose aufliegend oder im Untergrund des Kulturbodens verbreitet.

3. Untergrund des Kulturbodens, braunroth, fast humusfrei.

4. Ackerkrume, durch etwas Humus dunkler gefärbt, als der Untergrund.

Sämmtliche Proben wurden zuerst mit kalter sodann mit heifser concentrirter Salzsäure behandelt, ferner mit concentrirter Schwefelsäure ausgezogen und endlich mit Flufssäure aufgeschlossen. Mit Uebergehung der Werthe dieser Partialanalysen, geben wir nur die procentischen Verhältnisse der einzelnen Bestandtheile für alle Lösungen in Summa.

| | 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|---|
| Wasser und Glühverlust | 1·2010 | 3·6580 | 7·6970 | 8·9362 |
| Kieselsäure unlöslich | 15·0913 | 40·1820 | 54·5304 | 55·4569 |
| „ löslich | 1·0439 | 1·6629 | 11·2359 | 11·7193 |
| Thonerde löslich | 0·6199 | 1·1633 | 7·2517 | 7·9043 |
| „ unlöslich | 0·1301 | 0·1026 | 0·8073 | 1·0710 |
| Eisenoxyd | 0·0920 | 8·7048 | 9·3935 | 8·1769 |
| Kohlensaures Eisenoxydul | 2·8463 | — | — | — |
| Manganoxydoxydul | 0·3633 | 0·6017 | 0·7600 | 0·6600 |
| Kohlensaurer Kalk | 77·1607 | 43·1071 | 6·2362 | 2·6400 |
| Kohlensaure Magnesia | 1·0437 | 0·7210 | 0·3717 | 0·3927 |
| Kalk | 0·0134 | 0·0255 | 0·1027 | 0·1515 |
| Magnesia | 0·0148 | 0·0371 | 0·3884 | 0·3740 |
| Phorphorsäure | 0·1963 | 0·5304 | 0·4833 | 0·4650 |
| Schwefelsäure | 0·0166 | 0·0475 | 0·0493 | 0·0583 |
| Kali | 0·1487 | 0·1641 | 1·2151 | 1·5473 |
| Natron | 0·0682 | 0·0579 | 0·2408 | 0·3429 |
| Summe | 100·0452 | 100·7659 | 100·7633 | 99·8963. |

(1) Vgl. Jahresber. f. 1865, 924. — (2) Württemb. naturw. Jahreshefte **27**, 66.

Dolomit. E. v. Gorup-Besanez (1) analysirte zwei Dolomite der fränkischen Schweiz, die 57·32 resp. 57·21 Proc. $CaCO_3$ enthielten, sich also den normalen Dolomiten nähern, deren Formel 54·34 Proc. $CaCO_3$ beansprucht. Im Zusammenhange mit Quellenanalysen (siehe daselbst) untersuchte Er ferner die Löslichkeit des Normaldolomits in kohlensaurem Wasser. Er fand :

| | $SiO_2$ | $FeCO_3$ | $CaCO_3$ | $MgCO_3$ |
|---|---|---|---|---|
| *vor* der Extraction | 1·080 | 1·651 | 55·058 | 40·992 |
| *nach* „ „ | 0·841 | 0·892 | 55·410 | 41·428. |

In einem Liter der Extractionsflüssigkeit nach 5, 8 und 21 Tagen :

| | im Liter | | | in 100 Th. des Rückstandes | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | nach 5 | 8 | 21 Tagen | nach 5 | 8 | 21 Tagen |
| $CaCO_3$ | 0·1200 | 0·1884 | 0·2814 | 56·74 | 55·85 | 57·54 |
| $MgCO_3$ | 0·0982 | 0·1054 | 0·1710 | 43·26 | 44·15 | 42·46. |

Diese Experimente und einige der unten gegebenen Quellenanalysen beweisen, dafs Normaldolomite *unverändert* in Lösung gehen, eine Erscheinung, die nach Gorup aber auch für die kalkreichen Dolomite wahrscheinlich ist. Endlich stellte Er eine Reihe Experimente an, um zu beweisen, dafs sich dolomitische Lösungen verhalten wie *Gemenge* der beiden Carbonate, und nie, wie G. Bischof (2) für möglich hält, Bitterspath absetzen :

1. Krystalle, aus Dolomitwasser beim Stehen an der Luft ausgeschieden. 2. Krystalle aus mit Kohlensäure imprägnirtem Dolomitwasser abgesetzt. 3. Nach Abdampfen bis auf die Hälfte : a. Absatz, b. eingedampftes Filtrat. 4. a. Absatz aus dolomitischem Quellwasser, bis zur Hälfte eingedampft. b. Absatz nach Eindampfen bis zu einem sehr kleinen Volumen.

| | 1. | 2. | 3a. | 3b. | 4a. | 4b. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $CaCO_3$ | 89·57 | 91·58 | 93·43 | 12·01 | 91·19 | 10·83 |
| $MgCO_3$ | 10·43 | 8·42 | 6·57 | 87·99 | 8·81 | 89·17. |

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 230. — (2) Lehrb. der chemischen und physikalischen Geologie 2. Aufl., 2, 78.

C. Schmidt (1) untersuchte das *G'hel i G'iveh*, eine aus der südpersischen Salzsteppe Kirman stammende *efsbare Erde* : Dolomit.

| $MgO, CO_2$ | $CaO, CO_2$ | $NaCl$ | $NaO, SO_3$ | $NaO, CO_2$ | $MgO, HO$ | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 66·968 | 23·634 | 3·542 | 0·298 | 0·598 | 1·311 | 0·092 | 0·227 |

| $SiO_2$ | HO [1]) | HO [2]) | Summe |
|---|---|---|---|
| 0·765 | 1·158 | 1·422 | 100. |

1) Bei 120°. — 2) Hygroskopisch.

Die beinahe vollständige Löslichkeit in verdünnter Essigsäure beweist, dafs ein blofses Gemenge der Carbonate, kein Dolomit vorliegt. Schmidt stellte Lösungversuche mit kohlensaurem Wasser an. Von 100 g der Erde waren nach Einwirkung von 1417 l Wasser :

| | $CaCO_3$ | $MgCO_3$ | $NaCl$ $NaSO_4$ $NaCO_3$ | $Fe_2O_3$ $Al_2O_3$ $SiO_2$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|
| gelöst | 16·50 | 53·79 | 4·43 | — | 74·72 |
| ungelöst | 7·14 | 15·06 | — | 1·08 | 23·28. |

Beim Eindampfen bilden sich erst Kalkhäutchen, dann solche von Magnesiacarbonat; eine Erscheinung, die von Schmidt ebenfalls als Beweis der Abwesenheit von Dolomit gedeutet wird, während sie nach den eben referirten Untersuchungen v. Gorup-Besanez's auch bei Präexistenz eines solchen eintreten würde.

H. Wieser (2) fand in einem bitumenreichen Kalkmergel von der Jodquelle in Hall, Oesterreich, an a) in Salzsäure löslichen, b) an unlöslichen Stoffen : Mergel.

| | $SiO_2$ | $CO_2$ | $FeO$ | $Al_2O_3$ | $CaO$ | $MgO$ | $NaO$ | C | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| a. | 0·96 | 37·92 | 0·78 | 0·82 | 38·94 | 3·97 | 2·50 | 0·59 | 1·93 [1]) | 99·88. |
| b. | 7·34 | — | 0·61 | 2·83 | 0·69 | — | — | | | |

1) Hiervon 0·49 bei 100°, 0·09 bei 150°, der Rest beim Glühen.

Ein tertiärer Mergel, weifsgrau, mit graublauen Thonen wechsellagernd von der Lossener Höhe bei Löwen, Schlesien, enthält nach R. Büttner (3) :

(1) N. Petersb. Acad. Bull. 16, 205. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 112. — (3) Das untere Flufsgebiet der Glatzer Neisse, Breslau, 5.

Sand 0·9, Thon 75·5, Eisenoxydhydrat 1·5, kohlens. Kalk 19·3, kohlens. Magnesia 2·6. Summe 99·8.

Schieferthon. Ch. Mène (1) analysirte 37 Proben von Schieferthonen aus der Steinkohlenformation Frankreichs, Belgiens, Deutschlands und Englands. Wegen Raummangels müssen wir von der Reproduction der Analysenreihe absehen.

Sandstein. P. Schweitzer (2) publicirt eine Reihe von Analysen der Sandsteine von den sogen. Pallisaden-Felsen, New-Jersey, welche den Trapp unterteufen und nach Ihm wesentlich aus Quarz und Albit, durch Opalsubstanz verkittet, bestehen. Die Bauschanalysen ergaben :

1. Haverstraw. Roth, spec. Gew. 2·608.
2. Newark. Grau, sehr feinkörnig, spec. Gew. 2·589.
3. Haverstraw. Roth, grobkörnig, 100 Fuſs unter dem Trapp.
4. Unbekannter Fundort, reich an Kieselkupfer.
5. Newark. Dunkelbraunrother Schiefer, spec. Gew. 2·839.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | NaO | HO | $Mn_2O_3$ | $Cr_2O_3$ | Cu | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 77·70 | 11·81 | 1·89 | 0·55 | 0·43 | 6·89 | 0·82 | Spur | — | — | 100·09 |
| 2. | 80·53 | 9·92 | 1·99 | 0·63 | 0·63 | 5·67 | 1·14 | Spur | — | — | 100·51 |
| 3. | 73·79 | 11·32 | 3·75 | 1·67 | 1·32 | 6·90 | 1·24 | Spur | — | — | 99·99 |
| 4. | 75·95 | 9·52 | 0·26 | 0·03 | 0·22 | 3·62 | 3·79 | 0·28 | Spur | 6·52 | 100·19 |
| 5. | 44·88 | 20·29 | 16·46 | 5·10 | 5·20 | 2·42 | 5·55 | Spur | 0·62 | — | 100·52 |

Aus den Partialanalysen des löslichen und unlöslichen Antheils, von deren Reproduction wir absehen müssen, berechnet Schweitzer den Gehalt an Albit, Quarz und löslicher Kieselsäure, wozu in Nr. 4 noch 14·38 Proc. Kieselkupfer tritt. Das Eisen in Nr. 5 dürfte als Limonit im Gesteine enthalten sein. — Gegen den vom Analytiker angeblich auf H. Wurtz's Autorität hin für die fraglichen Gesteine angewandten Namen „Felsit" verwahren sich J. D. Dana (3) und H. Wurtz (4) selbst.

Bei Gelegenheit einer Schilderung der die Buntsandsteinformation Thüringens zusammensetzenden Gesteine

(1) Compt. rend. 72, 868. — (2) Am. Chemist [2] 1, 23. — (3) Sill. Am. J. [3] 1, 459. — (4) Am. Chemist [2] 1, 258.

giebt R. Lincke (1) folgende quantitative Analysen von Sandsteinen und deren Zwischenlagen : Sandstein.

I. Kaolinsandstein am Eisenberg. II. Weifser Sandstein oberhalb der Schneidemühle bei Jena. III. Weifser Sandstein oberhalb der Rasenmühle bei Jena. IV. Rother Sandstein bei Wogau. V. Weifser Sandstein von Harpersdorf. VI. Weifser Sandstein aus dem Rodathale bei Lippersdorf. VII. Lettiger Sand zwischen Jena und Wöllnitz. VIII. Rothe lettige Zwischenlagen im Sande bei Rothenstein. In I. V. und VI. nicht unbeträchtliche Spuren von KO. Auch $PO_5$ fand der Verfasser öfters, so namentlich im Sandstein der Ziegenhainer Höhle, von den Ronneburger Höhen und in verschiedenen Lagen von Harpersdorf. Hexagonale Säulchen im Sandsteine, ist Er deshalb geneigt, als Apatit aufzufassen. Im Allgemeinen herrschen in den oberen Schichten thonige und kaolinige, in den mittleren kalkige und dolomitische, in den unteren eisenoxydhaltige Cemente vor. Die componirenden Quarzkörner sind fast durchgängig krystallinisch und lassen P.∞P. erkennen. Genetisch erklärt Lincke die Sandsteine für Trümmergesteine granitischen Materials.

| | A. | | | | | B. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | CaO, $CO_2$ | MgO, $CO_2$ | FeO, $CO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $SiO_3$ | HO | C. | D. |
| I. | 0·0355 | 0·0300 | 0·0240 | 0·0585 | — | 0·6392 | 1·0140 | 0·1780 | 97·9970 | 0·0238 |
| II. | 0·2172 | 0·1699 | — | 0·4777 | 0·1031 | — | — | 0·9400 | 97·9853 | 0·1068 |
| III. | 0·5470 | 0·0262 | — | 0·2114 | 0·0733 | — | — | 0·1200 | 98·8397 | 0·1824 |
| IV. | 1·1839 | 0·0674 | — | 0·1511 | 0·1511 | — | — | 0·5380 | 97·7919 | 0·1166 |
| V. | 1·8268 | 3·1517 | — | 0·2433 | 2·2992 | 0·8740 | 1·1370 | 0·6710 | 89·2422 | 0·5548 |
| VI. | 3·9709 | 3·2779 | — | 0·7614 | 0·2354 | 0·9420 | 1·2320 | 1·1090 | 86·4945 | 1·9769 |
| VII. | 1·3462 | 0·9591 | — | 0·6642 | 0·5350 | — | — | 1·3690 | 94·5181 | 0·6734 |
| VIII. | 0·8211 | 0·2642 | — | 0·3316 | 0·6287 | — | — | 0·6287 | 96·0640 | 1·2607. |

A. in HCl löslich, B. mit $SO_3$ und NaO. $CO_2$ aufgeschlossen, C. unlöslich D. Verlust. Spuren von $Fe_2O_3$ im Antheile B. der Proben I., V. und VI.

E. E. Schmid (2) analysirt die schaligen Sandsteine mit Fischschuppen, Zähnen und Knochen, welche im östlichen Thüringen im obersten Muschelkalk, gelegentlich mit Glaukonit gemengt, auftreten. Neben einem reichen Gehalte an Carbonaten lassen sie Quarz (∞P . P), Feldspath, Glimmer neben Zersetzungsgries erkennen, A. sind die in HCl löslichen, B. die unlöslichen Bestandtheile :

(1) Jahrb. Min. 1871, 15. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 22, 478; Jahrb. Min. 1872, 651.

Sandstein.

| | CaO | MgO | KO | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $CO_2$ | $PO_5$ | $SiO_2$ | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 12·33 | 0·54 | 0·11 | 0·58 | 2·09 | 10·15 | 0·89 | — | 0·10 | 100·34. |
| B. | 2·42 | 0·54 | 2·42 [1] | 6·67 | Spur | — | — | 61·02 | 0·48 | |

[1]) Incl. etwas Natron.

Die mineralogische Zusammensetzung berechnet Schmid hiernach folgendermafsen :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Hygroskopisches Wasser | | | 0·10 |
| Kohlens. Kalk | 21·05 | Kalk mit etwas Knochenerde | 23·94 |
| „ Magnesia | 1·15 | | |
| Phosphors. Kalk | 1·74 | | |
| Eisenoxydhydrat | | | 2·44 |
| Feldspath mit Glimmer | | | 27·33 |
| Quarz | | | 46·80 |
| | | Summe | 100·61. |

Er macht auf die Unterschiede aufmerksam, welche diese Sandsteine von den wesentlich aus Quarzkörnern bestehenden Buntsandsteinen und Lettenkohlensandsteinen trennen.

Derselbe (1) untersuchte den sogen. *„weifsen Boden“*, der in verschiedener Mächtigkeit die Hochflächen Ost-Thüringens zwischen Unstrut und Wethau bedeckt und den besseren Bodenklassen zugerechnet wird. Die in verdünntem HCl und in kohlens. Natron löslichen Theile enthalten neben Spuren von $PO_5$ ; 1) Burkersrode, 2) Burghefsler, 3) Hohndorf ;

| | HO [1]) | HO [2]) | $CaO,CO_2$ | $MgO,CO_2$ | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | X [3]) | $SiO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·14 | 3·51 | 0·40 | 0·01 | 0·68 | 0·44 | 0·02 | 0·03 |
| 2. | 0·51 | 3·10 | 0·51 | 0·08 | 0·81 | 0·43 | 0·22 | 0·43 |
| 3. | 0·18 | 4·27 | 0·29 | 0·08 | 0·73 | 0·53 | 0·16 | 0·39 |

[1]) Hygroskopisch. — [2]) Gebunden. — [3]) Humussäure.

Der unlösliche Rückstand der *zweiten* Probe ergab neben 0·487 Proc. KO :

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ und $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | HO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|
| 87·64 | 9·10 | 1·38 | 0·31 | 2·14 | 100·57. |

(1) Zeitschr. geol. Ges. 23, 479; Jahrb. Min. 1872, 651.

Hieraus berechnet Schmid folgende mineralogische Zusammensetzung :

| | |
|---|---|
| Hygroskopisches Wasser | 0·02 |
| Humussäure | 0·22 |
| Kohlens. Kalk und Magnesia | 0·60 |
| Brauneisenstein | 1·95 |
| Thon, nach der Formel $4 Al_2O_3$, $9 SiO_2 + 18 HO$ zusammengesetzt | 11·32 |
| Quarz mit wenig Thonerde- und Thonerde-Kalk-Silicat | 87·17 |
| Summe | 101·28. |

Er macht auf die Schwierigkeit der Klassification des Bodens (denn der Quarz ist in zu feinem, leicht aufschwemmbaren Zustande, um den Namen „Sand“ zu rechtfertigen), so wie des Bezugs auf den Untergrund (Lehm und Muschelkalk) aufmerksam und ist geneigt, ihn als das Product einer Verschwemmung des Braunkohlensandes des benachbarten Osterlandes anzusehen.

C. Grewingk (1) wies in der Kreideformation bei Grodno, Rufsland, ein ungefähr 0·25 m mächtiges Phosphoritlager nach, dessen Knollen aus Quarzsand und Glaukonit mit Phosphorit als Bindemittel bestehen. Die Analyse ergab : Phosphorit-Sandstein.

| $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | CaO | MgO | KO | NaO | $PO_5$ | $CO_2$ | $SO_3$ | Fl | X [1]) | Y [2]) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 42·965 | 3·575 | 5·814 | 20·895 | 0·763 | 0·751 | 0·593 | 16·180 | 2·298 | 0·076 | 1·722 | 4·702 | 0·910 |

[1]) HO und organische Substanz. — [2]) Hygroskopisches Wasser.

In Summe 100·44. Grewingk berechnet hieraus 38·259 Proc. Phosphorit, 5·449 eisenhaltigen Dolomit und 50·334 Quarz, Glaukonit und Alunit.

L. Gruner (2) schildert das Vorkommen der im Gault auftretenden Phosphatknollen von der Perte du Rhône. Sie sind dort an Petrefacten führende Bänke geknüpft und concentriren sich um und in den Versteinerungen, wie ein Vergleich der Analysen derselben mit denen ihrer Umgebung zeigt : Phosphorit-Concretionen.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1871, 757. — (2) Bull. soc. géol. [2] 28, 62.

Phosphorit-Concretionen. 1. Seeigel von Laucrans. 2. Nautilus von Mussel. 3. Gryphaea von Mussel. 4. Ammonites von Laucrans. 5. Inoceramus von Laucrans. 6. bis 8. Mittlere Zusammensetzung der Versteinerungen : 6. von der Perte du Rhône selbst, 7. von Laucrans, 8. von Arlod. 9. Grünsand, in welchem die Versteinerungen enthalten. 10. Rother Sand von der Decke des Lagers. 11. Mittlere Zusammensetzung des Lagers (Sand und Petrefacten gemengt).

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. | 10. | 11. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $3 CaO, PO_5$ | 70·6 | 65·3 | 52·00 | 46·20 | 38·25 | 57·74 | 44·81 | 43·37 | 5·36 | 3·92 | 11·91 |
| $CaO, CO_2$ | 17·4 | 29·6 | 24·25 | 22·80 | 33·55 | 15·10 | 23·51 | 22·65 | 16·08 | 16·85 | 25·36 |
| Grünsand | 12·0 | 5·1 | 23·75 | 31·00 | 28·20 | 27·16 | 31·68 | 33·98 | 74·00 | 77·68 | 57·64 |
| $Fe_2O_3$ | — | — | — | — | — | — | — | — | 0·46 | Spur | 4·29 |
| HO | — | — | — | — | — | — | — | — | 4·10 | 1·55 | 0·80. |

In der Debatte, die sich über die Herkunft der Phosphorsäure entspann, stimmten Daubrée und Delesse dem Verfasser bei, dafs es sich um spätere Infiltrationen handelt. Nach Gruner und Delesse ist die Präexistens von Knochen u. s. w. wahrscheinlich, Daubrée neigt zur Ansicht, dafs die Säure direct Eruptivgesteinen entstammt.

Bohnerz. J. Levallois (1) veröffentlicht Bemerkungen über die Bildungsweise und das geologische Alter der Bohnerze.

Emanationen. A. C. Oudemans jun. (2) analysirte das Gas, welches sich beim Einrammen eines Norton'schen Brunnens zu Delft zuerst mit grofser Heftigkeit, später langsamer entwickelte. Er fand auf 0° und 760 mm Druck reducirt 8·2 Vol. Kohlensäure und 91·8 Vol. Sumpfgas mit Spuren von Luft. Die näheren Umstände der Erscheinung und ihre mögliche Entstehungsweise erörtert H. Vogelsang.

Fumarolen. Vulkanische Efflorescenzen. G. Tschermak (3) referirt über die A. Scacchi'schen und O. Silvestri'schen Arbeiten, die die Fumarolen des Vesuvs und Aetnas und ihre Producte zum Gegenstande haben. Unter den Namen *Idrociano, Dolerofano, Eriocalco* und *Melanotallo* beschreibt Ersterer in

(1) Bull. soc. géol. [2] 28, 182. — (2) Pogg. Ann. 143, 268. — (3) Min. Mitth. 1871, 54; vgl. G. vom Rath, Zeitschr. geol. Ges. 23, 706.

feuchter Luft rasch hinfällige Kupferverbindungen, unter denen die beiden zuerst genannten den Formeln $CuO, SO_3$ und $2 CuO, SO_3$ entsprechen. Das ebenfalls von A. Scacchi beschriebene *Kali-Natronsulfat (Aphthalos)* ist im Gegensatz zum rhombischen Glaserit hexagonal. Als wichtigste Entdeckung O. Silvestri's wird die eines *Stickstoffeisens* bezeichnet, das metallisch glänzende Anflüge auf den Laven bildet. Vulkanische Efflorescenzen.

Einer Interpretation der O. Silvestri'schen Analysen vulkanischer Efflorescenzen ward oben (1) Erwähnung gethan.

H. Wolf (2) beschreibt den Lago d'Ansanto, eine Mofette im ehemaligen Königreich Neapel, die sehr heftige Exhalationen von Kohlensäure und Wasserstoff zeigt. Durch Ansammlung von Wassermassen während der regnerischen Jahreszeit haben sich über dem anstehenden Gesteine, einem quarzigen Sandsteine, Schlammmassen gebildet, auf denen sich Ausblühungen vorfinden, die von H. Wieser (3) analysirt wurden. Sie enthielten neben Spuren von $PO_5$ :

| | FeO | $Al_2O_3$ | NaO | $SO_3$ | Summe | HO | Gesammtsumme |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| in HO unlöslich | 0·68 | 1·31 | — | — | 1·99 | 18·66 [1]) | 101·86. |
| „ „ löslich | 9·55 | 16·16 | 2·50 | 53·00 | 81·21 | | |

[1]) Davon 4·74 Proc. bei 150°, der Rest beim Glühen.

G. Bischof (4) bespricht die Prüfung der Eindampfungsrückstände von Quellwässern *unter dem Mikroskope*, namentlich in Bezug auf die Qualität organischer Beimengungen. Wasseruntersuchungen. Allgemeines.

F. Goppelsröder (5) setzte seine Untersuchungen über den Gehalt an Salpetersäure in atmosphärischen Atmosphärische Niederschläge.

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1185; Jahresber. f. 1869, 1274. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 90; Jahrb. Min. 1871, 520. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 131; Jahrb. Min. 1871, 521. — (4) Zeitschr. anal. Chem. **10**, 441. — (5) Zeitschr. anal. Chem. **10**, 259; J. pr. Chem. [2] **4**, 139; Jahrb. Min. 1872, 224.

Niederschlägen fort (1) und fand in 98 Proben von in Basel niedergefallenem Regen oder Schnee als Maximum 13·6 Th. Salpetersäure in einer Million Th. Wasser, als Minimum quantitativ unbestimmbare Spuren.

Meerwasser. J. L. Ekman (2) untersuchte das Meerwasser an der Westküste *Schwedens*. Den Rückstand fand Er in verschiedenen Tiefen fast gleich zusammengesetzt, seine Gesammtmenge dagegen dem spec. Gewicht direct proportional. Es sind die vier Decimalen des spec. Gew. mit 0·013 zu multipliciren, um die Procentzahl des Salzgehaltes zu finden (2·16 Proc. bei 1·0166 spec. Gew.). Die von Ihm nachgewiesene bedeutende Differenz zwischen dem Gehalt des Skagerracks und des Kattegats läſst sich ungezwungen durch die Communication des ersteren mit der salzreichen Nordsee, des letzteren mit der brackischen Ostsee erklären. In dem nördlichen Theile ist der Gehalt an der Oberfläche 2·5 Proc., und selbst da, wo Flüsse einströmen, schon bei 12 Fuſs Tiefe; bei 60 Fuſs, mitunter schon bei 25 bis 30 Fuſs 3 Proc., bei 90 Fuſs 3·35, von wo ab er langsam steigt, so daſs er erst bei 600 Fuſs 3·5 Proc. erreicht. In dem südlichen Meerestheile dagegen findet man an der Oberfläche unter 2 Proc.; 2·5 Proc. treten erst bei 60 Fuſs, 3 Proc. bei 90 Fuſs Tiefe auf.

C. Schmidt (3) liefert zahlreiche Analysen des Wassers des *Eismeeres* so wie des *Peipus-Sees* und seiner Zuflüsse.

Tiefsee-schlamm. S. P. Sharples (4) analysirte Schlamm und Gesteinproben, die durch das Schleppnetz vom Grunde des Golfstromes zwischen Cuba und Florida gewonnen worden waren.

1. Hart, dunkelfarbig; c. 180 m tief. 2. Mit zerbrochenen Schalen und Korallen untermengt; c. 210 m tief. 3. Bröckliges Gestein, ein Conglomerat von Korallenfragmenten und kalkigem Bindemittel bildend;

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1377. — (2) Deutsch. ch. Ges Ber. 1871, 749. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. **16**, 177. — (4) Sill. Am. J. [3] **1**, 168.

c. 335 m tief. 4. Schlamm, von dem durch Hunter (1) untersuchten Tiefseeschlamm durch den geringen Gehalt an $SiO_3$ und $Fe_2O_3$ wesentlich verschieden.

| | $CaCO_3$ | $Ca_3PO_8$ | $SiO_3$[1] | $Fe_2O_3$ | $MgCO_3$ | X[2] | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 36·50 | 35·54 | 0·49 | 14·77 | 10·56 | 1·46 | 100·33 | 2·81 |
| 2. | 47·11 | 13·15 | 1·92 | 20·23 | 12·39 | 5·89 | 100·67 | 2·79 |
| 3. | 96·96 | 1·20 | 2·12 | Spur | — | Spur | 100·28 | 2·61 |
| 4. | 85·62 | 0·18 | 1·52 | 0·31 | 4·26 | 8·15 | 100·04 | — |

1) Fast nur aus Kieselnadeln von Schwämmen bestehend. — 2) Wasser und organische Substanz.

Bei Gelegenheit von Trinkwasseruntersuchungen macht A. Almén (2) auf die Reinheit des Wassers in den grösseren Seen und Flüssen *Schwedens* aufmerksam. Es enthält an festen Bestandtheilen : Wener-See 3·62 Proc.; Wettern-See (beinahe frei von organischen Stoffen) 5·17; Klar-elfven-See 3·66; Dal-elfven-See 5·16 Proc. See- und Flusswasser.

H. Vohl (3) liefert Untersuchungen des Rheinwassers bei Cöln.

Die Proben 1., 2. und 3. sind bei sehr niedrigem Pegelstande am 21. October 1870, 4., 5. und 6. bei hohem am 8. November 1870, 7. bei mittlerem Wasserstande nach 17-tägigem Froste am 6. Januar 1871 geschöpft, und zwar 1. und 4. oberhalb der Stadt (oberhalb des Bayenthurmes), 2., 5. und 7. inmitten der Stadt (zwischen den Brücken), 3. und 6. unterhalb der Stadt (unterhalb des Thürmchens). In 10 l waren enthalten in g :

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. Suspendirte Stoffe : | 0·4222 | 0·3154 | 0·3829 | 1·4974 | 2·0546 | 1·1666 | 0·1053 |
| Davon Glührückstand : | 0·1254 | 0·1294 | 0·1670 | 0·0851 | 0·2873 | 0·0239 | 0·0017 |

B. Gelöste Stoffe :

| | NaCl | KCl | $CaSO_4$ | $CaCO_3$ | $MgCO_3$ | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $SiO_3$ | $PO_5$ | X[1] | Y[2] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·0407 | Spur | 0·3326 | 1·0937 | 0·4313 | 0·0012 | 0·0010 | 0·0040 | 0·0061 | 0·5198 | 0·0696 |
| 2. | 0·1425 | 0·0022 | 0·3233 | 1·1578 | 0·4486 | 0·0014 | 0·0010 | 0·0038 | 0·0079 | 0·2929 | 0·0676 |
| 3. | 0·1425 | 0·0006 | 0·3910 | 1·2344 | 0·4313 | Spur | — | 0·0041 | 0·0088 | 0·0055 | 0·0818 |
| 4. | 0·1628 | Spur | 0·1576 | 0·5287 | 0·0907 | 0·0012 | 0·0008 | 0·0020 | Spur | 0·6899 | 0·0218 |
| 5. | 0·2442 | Spur | 0·3326 | 0·6892 | 0·5069 | 0·0015 | 0·0010 | 0·0029 | Spur | 0·0422 | 0·0695 |
| 6. | 0·1425 | Spur | 0·3918 | 1·0868 | 0·4338 | 0·0012 | 0·0010 | 0·0021 | Spur | 0·5180 | 0·0820 |
| 7. | 0·0611 | 0·0008[3] | 0·5086 | 1·2207 | 0·5105 | 0·0022 | 0·0010 | 0·0009 | 0·0014 | 0·0864 | 0·1064 |

Summe : 1. = 2·5000, 2. = 2·4500, 3. = 2·3000, 4. = 1·6000, 5. = 1·8900, 6. = 2·6592, 7. = 2·4500.

1) Organische Substanz. — 2) Wasser und Verlust. — 3) KO, als kiesels. Salz.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1381; f. 1869, 1281. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 750. — (3) Dingl. pol. J. **199**, 311; Chem. Centr. 1871, 269; Arch. Pharm. [2] **146**, 199.

See- und Flusswässer. Außerdem in allen Proben Spuren von $NO_5$, in 7. solche von MnO. Die suspendirten Stoffe bestanden ihrem organischen Theile nach aus stickstoffhaltigen Thier- und Pflanzenüberresten, ihrem anorganischen Antheil nach aus Quarzsand, einschüssigem Thon, Glimmer, kohlensaurem Kalk und Magnesia, Gyps und kleinen Mengen phosphorsaurer Erden.

O. Schneider (1) liefert eine Arbeit über die Entstehung des *todten Meeres*.

Einer ausführlichen Abhandlung E. W. Hilgard's (2) über die geologischen Verhältnisse des *Mississippi*-Deltas und die demselben eigenthümlichen Bildungen der „Mud-lumps" entnehmen wir die folgende Analysenreihe gasförmiger und wässeriger Producte der Mud-lumps, denen des Vergleichs halber eine Gas- und Wasserquelle in New-Orleans, so wie Seewasseranalysen beigegeben sind. Hinsichtlich der Theorieen über die Entstehung der frappanten Erscheinung müssen wir auf die Arbeit selbst, so wie auf Lyell (3) verweisen, dessen Anschauungen Hilgard im Allgemeinen theilt :

1. Gas der „Knight's Well", New-Orleans.

2. Gas von „Marindin's Lump" im Pass à l'Outre, nördlichster Mündung des Mississippi.

| | $C_2H_4$ | $CO_2$ | N | Summe |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 91·81 | 2·97 | 5·22 | 100·00 |
| 2. | 86·20 | 9·41 | 4·39 | 100·00. |

Wässer der Mud-lumps. a. Gehalt in 100 cbcm, b. in 100 Theilen des Rückstandes. 1. Stake Island, Süd-West-Straße der Mündung. Entwickelt Gas und Wasser, keinen Schlamm, sondern Sand. 2. Nordost-Straße mit sandigem Schlamm. 3. Salt-Spring Island, Nordost-Mündung, theilt mit 2. vermuthlich gleichen Fundort, ward aber im December, 2. im Februar geschöpft. Führt nur wenig sandigen Schlamm. 4. und 5. Aus zwei verschiedenen Ausflußmündungen des Marindin's Lump im Pass à l'Outre. Von einer Reproduction der zum Vergleich

(1) Schulprogramm, Jahrb. Min. 1871, 582. — (2) Sill. Am. J. [3] **1**, 238, 356, 425. — (3) Principles of Geology, 10. Aufl., **1**, 447.

angezogenen Analysen sehen wir ab, weil die betreffende Tabelle mit uncorrigirbaren Fehlern behaftet ist.

| | NaCl | KCl | CaCl | MgCl | $CaSO_4$ | $CaCO_3$ | $MgCO_3$ | $FeCO_3$ | $SiO_2$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1a. | 2·5374 | 0·0280 | 0·0725 | 0·4635 | 0·0007 | 0·0011 | 0·0446 | 0·0158 | 0·0007 | 3·1643 |
| b. | 80·060 | 0·884 | 2·287 | 14·624 | 0·022 | 0·035 | 1·407 | 0·499 | 0·022 | 99·840 |
| 2a. | 2·7847 | 0·0441 | 0·0342 | 0·4475 | — | 0·0318 | 0·0447 | 0·0121 | — | 3·2986 |
| b. | 81·937 | 1·297 | 1·006 | 13·168 | — | 0·921 | 1·315 | 0·356 | — | 100·000 |
| 3a. | 2·7751 | 0·0441 | 0·0638 | 0·3945 | — | 0·0001 | 0·0724 | — | 0·0012 | 3·3512 |
| b. | 82·809 | 1·316 | 1·903 | 11·773 | — | 0·003 | 2·160 | — | 0·036 | 100·000 |
| 4a. | 1·2439 (NaCl + KCl) | | 0·0018 | 0·1962 | 0·0069 | 0·0695 | 0·0392 | 0·0119 | 0·0083 | 1·5727 |
| b. | 79·094 (NaCl + KCl) | | 0·114 | 12·475 | 0·439 | 4·419 | 2·492 | 0·757 | 0·210 | 100·000 |
| 5a. | 1·7544 | 0·0166 | 0·0649 | 0·2518[1]) | — | 0·0230 | 0·0745 | 0·0128 | 0·0030 | 2·2010 |
| b. | 79·708 | 0·754 | 2·947 | 11·440 | — | 1·045 | 3·385 | 0·582 | 0·139 | 100·000 |

1) Im Original steht fälschlich 0·1259.

Spec. Gew. 1. = 1·02388; 2. = 1·0244; 4. = 1·01196; 5. = 1·01689.

E. v. Gorup-Besanez (1) analysirte Quellen des *Frankenjura*. Ueber die aus diesen Untersuchungen gezogenen Folgerungen vergleiche „Dolomit" (2) : Quellwässer. Deutsche.

1. Breitenbach. 2. Gasseldorf. 3. Streitberg. 4. Muggendorf. 5. Sachsenmühle. 6. Faulbrunnen an der Sachsenmühle. 7. und 8. Stampfersmühle. 9. bis 11. Behringersmühle. 12. Wölmerbrunnen. 13. Ochsenbrunnen. 14. Tüchersfeld. 15. Pottenstein. 16. Weiherthal. 17. Wasser der Wiesent. 18. Wasser der Püttlach. — Nr. 1. entstammt dem braunen Jura, Nr. 2. der Grenzregion zwischen Dolomit und weißem Jura, alle übrigen Quellwässer dem Dolomite. Außer den quantitativ bestimmten Stoffen treten Cl, Fe, Alkalien und organische Substanzen in Spuren auf, $SO_3$ fehlt.

| | In 1 Liter | | | | | In 100 Th. Rückstand | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SiO_2$ | $CaCO_3$ | $MgCO_3$ | Summe | Rückstand direct best. | $CaCO_3$ | $MgCO_3$ |
| 1. | 0·0052 | 0·1944 | 0·0226 | 0·2222 | 0·2384 | 89·58 | 10·42 |
| 2. | 0·0066 | 0·2264 | 0·0288 | 0·2618 | 0·2560 | 88·71 | 11·29 |
| 3. | 0·0064 | 0·1678 | 0·1234 | 0·2976 | 0·3004 | 57·62 | 42·38 |
| 4. | 0·0059 | 0·1223 | 0·0907 | 0·2189 | 0·2640 | 57·41 | 42·59 |
| 5. | 0·0058 | 0·1360 | 0·1044 | 0·2462 | 0·2576 | 56·57 | 43·43 |
| 6. | 0·0120 | 0·1792 | 0·1014 | 0·2926 | 0·2816 | 63·86 | 36·14 |
| 7. | 0·0060 | 0·1300 | 0·0912 | 0·2272 | 0·2342 | 58·77 | 41·23 |
| 8. | 0·0050 | 0·1290 | 0·0884 | 0·2224 | 0·2392 | 59·34 | 40·66 |

(1) Ann. Chem. Pharm. Ergänzungsbd. 3, 230. In Analyse Nr. 16 ein uncorrigirbarer Druckfehler. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1214.

Deutsche.

| | In 1 Liter | | | | | In 100 Th. Rückstand | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SiO_2$ | $CaCO_3$ | $MgCO_3$ | Summe | Rückstand direct best. | $CaCO_3$ | $MgCO_3$ |
| 9. | 0·0054 | 0·1682 | 0·1218 | 0·2954 | 0·2864 | 58·00 | 42·00 |
| 10. | 0·0062 | 0·1588 | 0·1074 | 0·2724 | 0·2820 | 59·65 | 40·35 |
| 11. | 0·0068 | 0·1668 | 0·1096 | 0·2832 | 0·2864 | 60·34 | 39·66 |
| 12. | 0·0120 | 0·1640 | 0·1308 | 0·3068 | 0·3186 | 55·56 | 44·44 |
| 13. | 0·0062 | 0·2004 | 0·0786 | 0·2852 | 0·2928 | 71·82 | 28·18 |
| 14. | 0·0086 | 0·2022 | 0·1006 | 0·3114 | 0·2850 | 66·78 | 33·22 |
| 15. | 0·0060 | 0·1536 | 0·0928 | 0·2524 | 0·2598 | 62·34 | 37·66 |
| 16. | 0·0050 | 0·1450 | 0·0926 | 0·2434 | 0·2404 | 61·02 | 38·98 |
| 17. | 0·0050[1] | 0·1864 | 0·0792 | 0·2706 | 0·2372 | 70·18 | 29·82 |
| 18. | 0·0054 | 0·1774 | 0·0852 | 0·2680 | 0·2351 | 67·56 | 32·44. |

[1]) Im Original steht fälschlich 0·0500.

R. Bunsen (1) giebt die nach den entwickelten Bestimmungs- und Berechnungsmethoden angestellten 38 Analysen der Quellen von Petersthal, Antogast, Freyersbach, Oppenau, Sulzbach, Rippoldsau, Griesbach, Grenzach, Badenweiler, Rothenfels, Säckingen, Baden, Hubbad, Erlenbad und Langenbrücken.

Uloth (2) fand im Wasser des Karlsbrunnens zu *Bad Nauheim* aufser Spuren von MnO, ZnO, LiO, $AsO_5$, $NO_5$ und organischer Substanz, auf 1 l bezogen an g :

| $CaCO_3$ | $FeCO_3$ | $SrSO_4$ | $CaSO_4$ | AmCl | KCl | NaCl | MgCl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·6608 | 0·0110 | 0·0087 | 0·2277 | 0·0118 | 0·0781 | 9·8600 | 0·2040. |

| CaCl | MgBr | $Fe_2PO_8$ | $SiO_2$ | Summe | $CO_2$[1]) | $CO_2$[2]) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1·0578 | 0·0014 | 0·0002 | 0·0087 | 12·1247 | 0·2949 | 1·4282. |

[1]) Halbgebunden. — [2]) Frei.

Auf Volumina berechnet giebt die freie Kohlensäure 721·735 cbcm bei 0° und 760 mm Druck. Temperatur der Quelle 15°. Spec. Gew. = 1,00895 bei 15°.

R. Fresenius (3) publicirt die Analysen der *Victoriaquelle* (A.) und der *Römerquelle* (B.) in Bad Ems. Die

(1) Zeitschr. anal. Chem. 10, 391; vgl. diesen Bericht S. 873. — (2) N. Jahrb. Pharm. 36, 82. — (3) Jahrbücher des Nassauischen Vereins f. Naturkunde 25 und 26, 347 u. 361.

Wässer enthalten in 1000 Th. neben Spuren von $BO_3$, CsO, RO, F, N, so wie HS in A. : Deutsche.

| | A. | B. |
|---|---|---|
| Kohlens. Natron . . . . | 1·427510 | 1·537330 |
| „ Lithion . . . | 0·000888 | 0·001784 |
| „ Ammoniak . . . | 0·004202 | 0·005614 |
| Schwefels. Natron . . . | 0·018154 | 0·022056 |
| Chlornatrium . . . . | 0·961721 | 1·079170 |
| Bromnatrium . . . . | 0·000286 | 0·000315 |
| Jodnatrium . . . . . | 0·000003 | 0·000048 |
| Phosphors. Natron . . . | 0·000089 | 0·000302 |
| Schwefels. Kali . . . . | 0·045095 | 0·047443 |
| Kohlens. Kalk . . . . | 0·147000 | 0·153621 |
| „ Baryt . . . . | 0·000430 | 0·000687 |
| „ Strontian . . . | 0·001170 | 0·000805 |
| „ Magnesia . . . | 0·128824 | 0·135490 |
| „ Eisenoxydul . . . | 0·001314 | 0·003058 |
| „ Manganoxydul . . | 0·000183 | 0·000208 |
| Phosphors. Thonerde . . . | 0·000134 | 0·000120 |
| Kieselsäure . . . . . | 0·048400 | 0·049649 |
| Summe | 2·785403 | 3·037700 |
| Kohlensäure halbgebunden . . | 0·728175 | 0·781969 |
| „ völlig frei . . | 1·200259 | 0·885928 |
| Summe aller Bestandtheile | 4·713837 | 4·705597 |

In Volumina berechnet auf 1000 cbcm Wasser bei Quellentemperatur und Normaldruck :

| | A. | B. |
|---|---|---|
| Kohlensäure frei . . . . . | 673·20 cbcm | 525·27 cbcm |
| „ frei und halbgebunden . | 1081·60 „ | 988·90 „ |

| | A. | B. |
|---|---|---|
| Spec. Gewicht | 1·00323 bei 14·5° Lufttemp. | 1·00327 bei 20° Lufttemp. |
| Temperatur | 27·9° „ 12° „ | 44·5° „ 17·5° „ |

R. Bluhme (1) giebt eine Zusammenstellung von 44 Wasseranalysen, die sich auf Rheinwasser und Brunnen *Bonns* beziehen. Die Angaben beschränken sich auf Gesammtgehalt an festen Bestandtheilen und auf Härtebestimmungen.

(1) Verh. des naturhistorischen Vereins der preuſs. Rheinlande und Westphalens 26, 283.

Deutsche.

Steinbrück (1) veröffentlicht von Siewert ausgeführte Analysen, welche sich auf zwei Quellen von *Neuragoczi* bei Halle a. d. S. beziehen. Im l sind g enthalten :

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $FeCO_3$ | $KSO_4$ | $CaCO_3$ | $CaSO_4$ | $MgSO_4$ | $NaSO_4$ | NaCl | X [1]) | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 0·0316 | 0·0212 | 0·0268 | 0·3006 | 0·2130 | 0·3224 | 0·1447 | 0·5008 | 10·1000 | 0·0549 | 11·7160 |
| B. | 0·0300 | 0·0134 | 0·0406 | 0·3210 | 0·1868 | 0·3519 | 0·0536 | 0·0670 | 4·7205 | 0·0266 | 5·7614. |

[1]) Organische Substanz.

Freie Kohlensäure : A = 0·2521 g oder 127·6 cbcm; B = 0·2470 g oder 124·4 cbcm. Temperatur A = 14·5°, B = 11·2°. Das den Quellen entsteigende Gas enthält 98·8 Proc. N und 0·9 Proc. $CO_2$ neben Spuren von O.

C. Aeby (2) analysirte 15 Proben Trinkwässer der Städte *Magdeburg* und *Bern*.

Von F. Goppelsröder (3) liegt eine Fortsetzung Seiner Arbeit über den Salpetersäuregehalt der Quellwässer *Basels* vor (4).

Oesterreich-Ungarische.

A. Bauer (5) publicirt die von P. Mertens ausgeführte Analyse des Wassers vom *Gstattnerbrunnen*, einer 109 m über dem Mondsee (mit 476·5 m Seehöhe in Oesterreich ob der Enns) am nordwestlichen Abhange des Tafelberges gelegenen Quelle von 7·5° Temperatur bei einer Luftwärme von 12·5°. Es wurden in 10000 Theilen gefunden :

| CaO | MgO | NaO | Cl | $SO_3$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·0235 | 0·0100 | 2·3123 | 0·0107 | 0·0897. |

Die näheren Bestandtheile berechnen sich hiernach :

| $CaCO_3$ | $MgCO_3$ | $NaSO_4$ | NaCl | $NaCO_3$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·0419 | 0·0210 | 0·1592 | 0·0176 | 3·8186 | 4·0583. |

Eine doppelte directe Bestimmung der festen Bestandtheile ergab :

(1) Arch. Pharm. [2] **145**, 97. — (2) Ann. Chem. Pharm. **160**, 303. — (3) Zeitschr. anal. Chem. **10**, 276. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1383. — (5) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 326.

im September 1870 : 3·96 anorganische, 0·13 organische Stoffe, Oesterreich-Ungarische.
„ Mai 1871 : 4·09 „ 0·10 „ „

Im Anschlufs an die von A. Bauer publicirten Analysen (1) unternahm J. Stingl (2) folgende auf Absätze der *Schönau-Teplitzer* Quellen bezügliche Untersuchungen :

1. Ockeriger Ueberzug aus dem Stollen der Hügelquelle des Neubades in Schönau. Ueberdeckt Kalkspath, der seinerseits auf Pläner ruht.

2. Ockeriger Ueberzug über hornsteinartigem Pläner aus der Steinbadquelle in Teplitz.

3. Kalksinter von der Hügelquelle in Schönau.

a. Löslich. b. unlöslich.

| | $SiO_2$ | $CO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $Mn_3O_4$ | CaO | NaO | HO | Summe | Sp. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1a. | — | 34·84 | — | 2·24 | 5·34 | 43·77 | — | 3·11 | 100·22 | 2·73 |
| b. | 9·44 | — | 1·06 | 0·42 | — | Spur | Spur | — | | |
| 2a. | — | 0·85 | — | 20·20 | 1·52 | Spur | Spur | 7·12 | 99·78 | — |
| b. | 65·61 | — | 3·18 | 1·30 | — | — | Spur | — | | |
| 3a. | — | 41·50 | 0·25 | 2·49 | — | 52·50 | 1·75 | 1·29 | 99·94 | 2·698. |
| b. | 0·16 | — | — | — | — | — | — | — | | |

Aufserdem Spuren von KO in 1 b, 2 a und b, von MgO und LiO in 3 a.

A. Martin (3) stellt die durch Umrechnung der auf andere Einzelnheiten bezogenen Werthe vergleichbar gemachten Analysen der *Hunyadi János Bittersalzquelle* bei Ofen zusammen. 1. J. Molnár 1863; 2. C. Schwarz 1869; 3. G. L. Ulex 1870; 4. C. Knapp 1870. In 1000 Theilen :

| | 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|---|
| Schwefels. Kali | 0·2180 | 0·2244 | 0·1577 | 0·0849 |
| „ Natron | 16·7940 | 16·4347 | 17·9273 | 15·9148 |
| „ Magnesia | 17·9673 | 15·8583 | 22·4218 | 16·0158 |
| „ Kalkerde | — | — | 1·5122 | — |
| Chlornatrium | 1·5027 | 1·4111 | 1·6761 | 1·3050 |
| Kohlens. Natron | 1·7190 | 1·7344 | 1·1662 | 0·7960 |
| „ Kalk | 0·7866 | 0·9233 | — | 0·9330 |
| Eisenoxyd und Thonerde | 0·0104 | 0·0014 | 0·0059 | 0·0042 |
| Kieselsäure | 0·0127 | 0·0001 | 0·0120 | 0·0011 |
| Summe der festen Bestandtheile | 39·0107 | 36·5877 | 44·8792 | 35·0548 |
| Freie und halbgebundene Kieselsäure | 0·9495 | 8·253 cbcm | — | 0·5226. |

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1384. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 63, 325; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 454. — (3) N. Rep. Pharm. 20, 387.

Oesterreich-Ungarische.

Spec. Gew. nach Molnár 1·0360, nach Knapp 1·03323 (bei 21° und 720 mm). Der Letztere wies auch LiO spectralanalytisch nach.

F. Pošepný (1) publicirt Untersuchungen über *Siebenbürgische* Salzsoolen und Steinsalzablagerungen. Außer Betrachtungen über Genesis und Metamorphose der mit den Salzvorkommnissen verknüpften Gesteine giebt die Arbeit eine vollständige Reproduction aller bekannten Analysen der betreffenden Wässer.

F. C. Schneider und J. Köttsdorfer (2) untersuchten die Quellen des *Herkulesbades* bei Mehadia (Militärgrenze), 168 m über dem Meere gelegen und schon von den Römern als Heilquellen benutzt :

1. Herkulesbadquelle. Temperatur 47·2°, doch unter atmosphärischen Einflüssen sehr schwankend; spec. Gew. 1·002 bei 23·5°. 2. Karlsquelle. Temp. 41·2°, spec. Gew. 1·00157 bei 23·8°. 3. Ludwigsquelle. Temp. 45°, spec. Gew. 1·0020 bei 24°. 4. und 5. Karolinenquelle : 4. November 1867 Temp. 37·4°, spec. Gew. 1·008; 5. August 1868 Temp. 28·4°, spec. Gew. 1·0017 bei 23°. 6. Elisabethquelle. Temp. 44·6 bis 45·2°, spec. Gew. 1·0051 bei 19°. 7. Kaiserbadquelle. Temp. 56·7°, spec. Gew. 1·00537 bei 19·1°. 8. Ferdinandsquelle. Spec. Gew. 1·0057 bei 18·4°. 9. Augenbadquelle. Temp. 51·2 bis 51·8°, spec. Gew. 1·0044 bei 26·8°. 10. Josephsbrunnen. Spec. Gew. 1·00443 bei 26·8°. 11. Fufsbadquelle. Temp. 44·2 bis 44·4°. 12. Franzensbadquelle. 13. Quelle oberhalb der bisherigen. Temp. 43·6 bis 44·4°. 14. Trinkwasser aus dem Herkulesbrunnen. In 10000 Theilen :

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. 21, 123. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 64, 577.

| | HS | $S_2O_3$ | $SO_3$ | Cl | Br | J | $CO_2$ | $SiO_2$ | NaCl | KCl | CaO | MgO | X [1]) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | — | — | 1·122 | 19·17 | — | — | 0·654 | 0·394 | 18·98 | 1·68 | 6·54 | 0·078 | 34·40 |
| 2. | 0·1125 | — | 0·816 | 13·79 | — | — | 0·5113 | 0·348 | 13·05 | 2·57 | 4·65 | 0·074 | 25·17 |
| 3. | 0·149 | 0·036 | 0·695 | 17·64 | 0·0054 | 0·0026 | 0·375 | 0·432 | 17·73 | 2·68 | 5·28 | 0·058 | 31·49 |
| 4. | 0·371 | — | 0·307 | 19·68 | — | — | — | 0·881 | 20·599 | | 6·33 | 0·12 | 34·67 |
| 5. | 0·214 | — | 0·549 | 11·59 | — | — | — | 0·240 | 12·01 | | 4·07 | 0·15 | 20·77 |
| 6. | 0·598 | — | 0·083 | 33·35 | — | — | — | 0·455 | 31·61 | 3·18 | 10·47 | 0·09 | 55·45 |
| 7. | 0·511 | 0·105 | 0·160 | 34·72 | — | — | — | 0·440 | 30·18 | 6·56 | 10·87 | 0·122 | 58·78 |
| 8. | 0·588 | 0·024 | 0·074 | 35·68 | — | — | — | 0·413 | 31·27 | 6·20 | 11·80 | 0·069 | 61·16 |
| 9. | 0·412 | — | 0·548 | 40·55 | 0·0076 | 0·0068 | — | 0·464 | 38·53 | 3·54 | 12·99 | 0·079 | 67·86 |
| 10. | 0·520 | — | 0·456 | 40·39 | — | — | — | 0·454 | 37·97 | 4·11 | 12·99 | 0·083 | 67·79 |
| 11. | 0·547 | — | 0·583 | 40·44 | — | — | — | 0·488 | 38·30 | 3·50 | 13·08 | 0·068 | 68·09 |
| 12. | 0·648 | 0·029 | 0·011 | 43·13 | — | — | 0·138 | 0·581 | 39·40 | 4·25 | 14·04 | 0·118 | 71·94 |
| 13. | 0·060 | — | 0·983 | 2·73 | — | — | 0·306 | 0·487 | 5·76 | | 0·452 | 0·004 | 7·24 |
| 14. | — | — | 0·062 | 0·018 | — | — | — | 0·047 | 0·030 | | 0·653 | 0·054 | 1·32 |

1) Gefundener Abdampfrückstand.

Aus diesen analytischen Elementen wird folgende Zusammensetzung berechnet (in 10000 Theilen):

| | $KSO_4$ | KCl | NaCl | $NaHS_2$ | $NaS_2O_3$ | MgCl | CaCl | $CaSO_4$ | $CaCO_3$ | $SiO_2$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 1·82 | — | 19·00 | — | — | 0·18 | 11·70 | 0·48 | 0·75 | 0·39 | 34·32 |
| 2. | 1·77 | 1·05 | 12·66 | 0·25 [1]) | — | 0·17 | 8·50 | — | 0·62 | 0·34 | 25·36 |
| 3. | 1·515 | 1·480 | 17·284 | 0·245 | 0·059 | 0·136 | 9·930 | — | 0·350 | 0·432 | 31·50 [4]) |
| 4. 5. | 0·669 | 1·93 | 18·00 | 0·611 | — | 0·285 | 12·546 | — | — | 0·380 | 33·879 |
| 6. | 0·18 | 3·18 | 30·56 | 0·98 | — | 0·21 | 20·78 | — | — | 0·45 | 56·18 |
| 7. | 0·348 | 6·261 | 29·208 | 0·841 | 0·172 | 0·299 | 21·564 | — | — | 0·441 | 59·122 |
| 8. | 0·157 | 6·156 | 29·446 | 0·998 | 0·041 | 0·175 | 23·889 | — | — | 0·443 | 60·805 |
| 9. | 1·194 | 2·252 | 37·28 | 0·678 | — | 0·186 | 25·748 | — | — | 0·464 | 68·085 [5]) |
| 10. | 0·994 | 3·26 | 37·08 | 0·856 | — | 0·197 | 25·748 | — | — | 0·454 | 68·587 |
| 11. | 1·270 | 2·41 | 37·35 | 0·900 | — | 0·161 | 25·926 | — | — | 0·488 | 68·50 |
| 12. | 0·021 | 4·32 | 38·17 | 1·070 | 0·047 | 0·275 | 27·670 | — | 0·143 | 0·581 | 72·256 |
| 13. | 0·792 | — | 4·082 | 0·098 | 1·099 [2]) | 0·038 | 0·819 | — | 0·486 | 0·487 | 7·393 |
| 14. | 0·027 | — | — | — | 0·008 [2]) | 0·113 [3]) | 0·028 | 0·096 | 1·057 | 0·047 | 1·377. |

1) NaS. — 2) $NaSO_4$. — 3) $MgCO_3$. — 4) Incl. 0·075 MgBr und 0·002 MgJ. — 5) Incl. 0·008 MgBr und 0·007 MgJ.

*Quellengase.*

| | 8. | 9. | 11. | 12. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlensäure | 3·03 | 2·16 | 3·32 | 2·61 |
| Sumpfgas | 55·73 | 59·47 | 59·20 | 50·70 |
| Stickstoff | 41·24 | 38·37 | 37·48 | 46·69 |
| Schwefelwasserstoff | Spur | Spur | Spur | Spur. |

Oesterreich-Ungarische.

G. Bizio (1) publicirt die Analysen folgender Schwefelwässer der Provinz *Venedig*: 1) Monte Ortone; 2. S. Daniele; 3) Costa di Arqua. Sie enthalten in 1000 Theilen:

| | 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|
| Schwefelwasserstoff | 0·04642 | 0·01128 | 0·03873 |
| Halbgebundene Kohlensäure | 0·16104 | 0·12458 | 0·16649 |
| Kohlens. Kalk | 0·36599 | 0·28814 | 0·37840 |
| Schwefels. Kalk | 0·37847 | 0·25821 | 0·03472 |
| „ Natron | 0·48191 | 0·19865 | 0·16284 |
| Chlornatrium | 1·79924 | 1·12408 | 0·68491 |
| Chlorkalium | 0·11230 | 0·06343 | 0·03996 |
| Chlorlithium | 0·00062 | 0·00050 | 0·00031 |
| Chlormagnesium | 0·28141 | 0·17552 | 0·08303 |
| Eisenoxyd und Thonerde | 0·00385 | 0·00215 | 0·00137 |
| Kieselsäure | 0·03803 | 0·02681 | 0·01972 |
| Organische Substanz | 0·05488 | 0·03439 | 0·03880 |
| Summe der festen Bestandth. | 3·51670 | 2·16188 | 1·44406 |
| Direct bestimmt | 3·59860 | 2·21010 | 1·45150. |

Englische.

J. W. Young (2) analysirte eine stark alkalisch reagirende Quelle von *Cathkin* bei Rutherglееn, Schottland. A. giebt die Werthe in Grains auf die Gallone; B. als Theile in 100000 Wasser:

| | CaO | MgO | NaO | Na [1]) | $SiO_2$ | $CO_2$ | Cl | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 0·890 | 0·320 | 17·410 | 1·270 | 0·400 | 13·420 | 1·950 | 35·660 |
| B. | 1·271 | 0·457 | 24·871 | 1·814 | 0·571 | 19·171 | 2·785 | 50·940. |

[1]) Dem Chlorgehalt entsprechende Menge aus NaO umgerechnet.

Aufserdem Spuren von $SO_3$, $Al_2O_3$ und $Fe_2O_3$.

1. Direct bestimmter Rückstand; 2. flüchtige Substanzen; 3. $CO_2$ gefunden; 4. erforderliche Menge $CO_2$ bei Berechnung der Salze als Bicarbonate.

| | 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|---|
| A. | 35·700 | 0·650 | 26·95 | 26·84 |
| B. | 51·000 | 0·928 | 38·500 | 38·342. |

Die constituirenden Salze berechnet Young hiernach:

| | $CaO, 2CO_2$ | $MgO, 2CO_2$ | $NaO, 2CO_2$ | NaCl | $SiO_2$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 2·30 | 1·03 | 42·11 | 3·22 | 0·40 | 49·06 |
| B. | 3·285 | 1·471 | 60·157 | 4·600 | 0·571 | 70·084. |

(1) Gazz. chim. ital. 1871, 322. — (2) Chem. News **23**, 113.

Eine zu *Melrose*, Schottland, erbohrte Quelle enthält nach einer Analyse von J. Dewar (1) 40 Kubikzoll Kohlensäure auf die Gallone (144 cbcm im l) und an festen Bestandtheilen : A. Grains in der Gallone, B. g in 10 l : Schottische.

| | $FeO, CO_2$ | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $MgO, SO_3$ | CaCl | $CaO, CO_2$ | NaCl[1]) | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 17·5 | 1·8 | 8·5 | 7·8 | 16·0 | 4·1 | 11·4 | 67·1 |
| B. | 2·50 | 0·26 | 1·21 | 1·11 | 2·29 | 0·59 | 1·63 | 9·59. |

[1]) Neben KCl.

How (2) analysirte zwei Proben eines Wassers von *Westville*, 3 km westlich von Stellarton (3), Neu-Schottland, welches Schichten der Kohlenformation, dort aus dunkelfarbigen Schiefern und grauen Sandsteinen bestehend, entströmt. Es reagirt schwach sauer, nach kurzem Kochen alkalisch. Die ziemlich bedeutende Menge freier Kohlensäure wurde nicht bestimmt. Spec. Gew. 1 = 1·000459; 2 = 1·000339. A. giebt die Originalwerthe als Grains in der Gallone, B. die umgerechneten als g in 10 l : Amerikanische.

| | $SiO_2$ | $CaO, CO_2$ | $MgO, CO_2$ | NaCl | $KO, SO_3$ | $NaO, SO_3$ | $NaO, CO_2$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 A. | 0·63 | 11·55 | 3·67 | 0·84 | 1·14 | 4·17 | 3·55 | 25·55 |
| B. | 0·090 | 1·650 | 0·524 | 0·120 | 0·163 | 0·596 | 0·507 | 3·650 |
| 2 A. | 0·46 | 10·59 | 3·57 | 1·17 | 1·58 | 2·50 | 3·35 | 23·22 |
| B. | 0·066 | 1·513 | 0·510 | 0·167 | 0·226 | 0·357 | 0·479 | 3·318. |

Aufserdem Spuren von FeO, $CO_2$, in 2. auch von organischer Substanz.

S. Dana Hayes (4) untersuchte 27 Quellen *Neu-Englands* auf ihren Gehalt an mineralischen und organischen Substanzen.

C. F. Chandler und F. A. Cairns (5) publiciren die folgenden Analysen von Wassern auf Staten-Island, New-York : 1. Quelle zu Clifton; 2. Quelle zu Manordale,

(1) Chem. News 24, 171. — (2) Chem. News 23, 189; Chem. soc. J. [2] 9, 176. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1391. — (4) Am. Chemist [2] 1, 365. — (5) Am. Chemist [3] 1, 347.

Amerikanische.

3. Zuflufs zu Ketchum's Teich; 4. Britton's Teich. Die Werthe A. sind die Originalangaben: Grains in der Vereinigte Staaten-Wein-Gallone zu 231 Kubikzoll oder 58318 (1) Grains; B. die auf 10000 Theile umgerechneten Werthe.

| | 1. | | 2. | | 3. | | 4. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | A. | B. | A. | B. | A. | B. | A. | B. |
| Kali | 0·529 | 0·091 | 0·140 | 0·024 | 0·091 | 0·016 | 0·106 | 0·018 |
| Natron | 2·822 | 0·484 | 0·369 | 0·063 | 0·345 | 0·059 | 0·362 | 0·062 |
| Kalk | 1·819 | 0·312 | 0·816 | 0·139 | 0·846 | 0·145 | 0·851 | 0·146 |
| Magnesia | 4·397 | 0·754 | 0·332 | 0·057 | 1·960 | 0·336 | 1·149 | 0·197 |
| Chlor | 3·156 | 0·541 | 0·486 | 0·083 | 0·546 | 0·094 | 0·546 | 0·094 |
| Schwefelsäure | 2·018 | 0·346 | 0·140 | 0·024 | 0·198 | 0·034 | 0·158 | 0·027 |
| Kieselsäure | 1·429 | 0·245 | 0·804 | 0·138 | 0·937 | 0·161 | 0·385 | 0·066 |
| Eisenoxyd und Thonerde | 0·233 | 0·040 | 0·041 | 0·007 | 0·088 | 0·015 | 0·204 | 0·035 |
| Kohlensäure | 5·451 | 0·935 | 1·447 | 0·248 | 2·660 | 0·456 | 1·813 | 0·311 |
| Organ. u. flüchtige Substanz | 4·283 | 0·734 | 0·816 | 0·140 | 0·734 | 0·126 | 1·397 | 0·240 |
| Summe | 26·137 | 4·482 | 5·391 | 0·923 | 8·405 | 1·442 | 6·971 | 1·196 |
| Abzug an O dem Cl entsprech. | 0·711 | 0·122 | 0·109 | 0·018 | 0·123 | 0·021 | 0·123 | 0·021 |
| Verdampfungsrückstand | 25·426 | 4·360 | 5·282 | 0·905 | 8·282 | 1·420 | 6·848 | 1·175 |
| Kohlensäure der Bicarbonate | 5·451 | 0·935 | 1·447 | 0·248 | 2·660 | 0·456 | 1·813 | 0·311 |
| Wasser derselben | 2·230 | 0·382 | 0·391 | 0·067 | 1·088 | 0·187 | 0·742 | 0·127 |
| Gesammtsumme der Bestandth. | 33·107 | 5·677 | 7·120 | 1·220 | 12·030 | 2·063 | 9·403 | 1·613. |

Von der Reproduction einer weiteren Analyse C. F. Chandler's (2), eine Quelle von *Florida*, New-York, betreffend, sehen wir im Hinblick auf uncorrigirbare Druckfehler ab.

Meteoriten. Allgemeines.

S. Meunier (3) publicirt eine umfassende Arbeit über die Meteoriten und ihren Bezug zu irdischen Gesteinen. Er theilt die Meteoriten in 43 Typen ein, welche Er nach den charakteristischsten Fundorten mit angehängtem „it" benennt. Zunächst beweist Er dann einen

(1) Die englische Reichsgallone wird zu 277·27 cbzoll oder 70000 Grains gerechnet. — (2) Am. Chemist [2] 1, 300. — (3) Monit. scientif. [3] 1, 97; N. Arch. ph. nat. 41, 308.

genetischen Zusammenhang zwischen vielen dieser einzelnen Typen. So sind einige Meteoriten breccienartige Gemenge verschiedener Typen. Der „Deesit" beispielsweise besteht aus einer metallischen Grundmasse von „Caillit", in welcher Brocken von „Tadjerit" eingeschlossen sind. Ein weiterer Bezug läſst sich durch dieselben Beispiele belegen. Obgleich der metallische Theil des „Deesit" mit dem „Caillit" chemisch vollkommen identisch ist, so unterscheidet er sich doch von letzterem durch die *Unregelmäſsigkeit* der Widmanstätten'schen Figuren, eine Eigenschaft, die dem „Caillit" durch Umschmelzen mitgetheilt wird. Durch weniger starkes Erhitzen kann man „Aumalit" und „Chantonnit" zu „Tadjerit" umwandeln, wie umgekehrt die schwarze Rinde des „Chantonnits" aus „Tadjerit" besteht, eine Erscheinung, die Meunier mit der Reibungswärme bei Eruptionsvorgängen in Verbindung bringt. — Durch Häufung der Beispiele, hinsichtlich deren wir auf das Original verweisen müssen, kommt Meunier zu folgender Eintheilung Seiner Typen : 1) *Méteorites stratiformes* (Caillit); 2) *m. éruptives* (Chantonnit), wozu auch die eruptiven Breccien (Deesit) gehören; 3) *m. métamorphiques* (Tadjerit; 4) *m. brechiformes non éruptives* (Meteorit von St. Mesmin). — Im Uebergange zu den Analogieen zwischen den Meteoriten und irdischen Gesteinen bezieht Meunier den Serpentin auf „Chantonnit" und „Aumalit", indem Er die mikroskopische Identität und chemische Aehnlichkeit der drei Körper dahin deutet, daſs „Chantonnit" (durch die Reibungswärme bei der Eruption) leicht metamorphosirter „Aumalit" sei, Serpentin aber stark oxydirter und hydratisirter „Chantonnit", das Ausgehende der Gänge bildend, wie der Malachit das der Kupferkiesgänge. So sind Ihm die Meteoriten die tiefer anstehenden Gesteine eines mit der Erde vollkommen analogen Gestirns. Sonne, Erde, Mond und Meteoritengestirn sind nach Ihm Phasen einer gleichartigen Entwickelung. Zuerst ordnen sich die Stoffe in feuerflüssigem Zustande

Allgemeines. concentrisch an, erhärten von Aufsen nach Innen (wie der Umstand beweist, dafs in den Meteoritenbreccien das specifisch schwerere Eisen als später erkaltetes Cäment die steinigen Brocken einschliefst, nie umgekehrt von ihnen eingeschlossen wird), und mit der tiefer fortschreitenden Erkaltung liefern die Eruptionen tiefer angeordnetes Material; eine Hypothese, welche zugleich zur Erklärung des hohen specifischen Gewichts unseres Planeten dient. Die eruptirenden Massen absorbiren durch Oxydation und Hydratisirung allmälig die Atmosphäre, eine Phase, welche dem Zustande des Mondes entspricht. Die Rillen unseres Trabanten sind die durch die Zusammenziehung bei der Abkühlung entstandenen Risse der festen Hülle, welche wegen der schon tief eingedrungenen Erhärtung und des Mangels einer Atmosphäre nicht mehr wie auf der Erde durch eruptives Material ausgefüllt, durch Oxydation eingeebnet werden können. Der nächste Schritt ist ein Zerfallen des Planeten nicht durch plötzliche Explosion, sondern durch Vertiefung der Rillen : der Zustand des Meteoritengestirns. Den Ort desselben endlich sucht Meunier, weil die Meteoritenfälle keine Periodicität zeigen, in der Nähe der Erde und ist geneigt, einen früheren Mond derselben als Meteoritenlieferanten zu betrachten.

F. A. Quenstedt (1) veröffentlicht einen *Katalog* über 118 Meteorsteine und 79 Meteoreisen der im Besitz der Universität Tübingen befindlichen Reichenbach-schen Sammlung.

Nach St. Meunier (2) erhält man die *Widmanstätten'schen Figuren,* wenn man eine polirte Platte Meteoreisen am positiven, ein Silberblättchen am anderen Pole eines Bunsen'schen Elements anbringt und beide Elektroden in saures schwefelsaures Kali eintaucht.

(1) Die Meteoriten der Tübinger Sammlung, Jahrb. Min. 1870, 940; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 316. — (2) Compt. rend. 72, 1838.

Derselbe (1) führt die *schwarze Färbung*, die gewisse Meteoriten theils von Natur zeigen (Tadjera), theils durch Erhitzen erhalten (z. B. Chantonnay), auf die Existenz respective die Bildung eines Eisenchrysoliths zurück, der sich aus präexistirenden augitischen oder amphibolischen Mineralien bildet.

N. St. Maskelyne (2) publicirt die krystallographischen Details über die von Ihm im *Breitenbacher* Meteoriten aufgefundene neue Modification der Kieselsäure (3). Hiernach ist dieselbe rhombisch mit den Achsenelementen a : b : c = 1·7437 : 1 : 3·3120. Oesterreich-Ungarische.

C. Rammelsberg (4) liefert eine neue Analyse des Meteoriten von *Mezö-Madaras*, die nicht unerheblich von der älteren, von Atkinson (5) herrührenden abweicht. Nach Ihm besteht der betreffende Meteorit aus :

| Fe | Ni | Fe | S | $Cr_2O_3$ | FeO | X[1] | Y[2] | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8·15 | 1·64 | 3·97 | 2·27 | 0·54 | 0·26 | 42·83 | 40·34 | 100. |

[1] Zersetzbare Silicate. — [2] Unzersetzbare Silicate.

Der Stein besteht demnach aus 9·79 Nickeleisen (der Formel $Fe_6Ni$ sich nähernd), 6·24 Schwefeleisen (FeS), 0·80 Chromeisen und 83·17 Silicate. Die letzteren enthielten aufser einer Spur KO : A. im zersetzlichen, B. im unzersetzlichen Antheil, C. im Ganzen :

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | FeO | MnO | NiO | MgO | CaO | NaO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 36·61 | 2·19 | 22·82 | 0·42 | 0·14 | 35·49 | 0·60 | 1·02 | 99·29 |
| B. | 52·02 | 6·08 | 13·27 | — | — | 21·85 | 3·74 | 3·28 | 100·24 |
| C. | 44·24 | 4·10 | 18·25 | 0·22 | 0·07 | 28·98 | 2·02 | 2·12 | 100. |

A. ist demnach wesentlich ($Al_2O_3$, CaO und NaO sind ihm wohl fremd) *Olivin*, in welchem Fe : Mg = 1 : 3, B. ein alkalihaltiger *Bronzit*, dem des Meteoriten von

(1) Compt. rend. **72**, 339. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **19**, 260. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1298. — (4) Zeitschr. geol. Ges. **22**, 734. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1855, 1022.

Chantonnay (1) gleich zusammengesetzt nach der Formel 15 $RSiO_3$, $Al_2O_3$, worin Ca : Fe : Mg = 1 : 3 : 9.

Indische.

E. Lumpe (2) analysirte den am 25. August 1865 bei *Shergotty* in Ostindien gefallenen Meteoriten :

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | FeO | MgO | CaO | NaO | KO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 50·21 | 5·90 | 21·85 | 10·00 | 10·41 | 1·28 | 0·57 | 100·22. |

Von Eisen war kaum eine Spur nachweisbar, dagegen etwas Schwefel. G. Tschermak (3) macht darauf aufmerksam, dafs die Differenz dieser Analyse mit der von F. Crook (4) veröffentlichten nur auf einer von *letzterem* Analytiker begangenen Verwechslung des Materials beruhen könne. Crook hatte gefunden :

| X[1]) | Y[2]) | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | FeO | MgO | CaO | NaO | KO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9·44 | 0·32 | 36·21 | 1·87 | 27·04 | 24·11 | 0·44 | 0·22 | 0·11 | 99·76. |

[1]) Nickeleisen. — [2]) Chromeisen.

Eine nähere Untersuchung der Silicate, unter denen besonders ein *tesseral* krystallisirendes auffällt, steht noch aus.

Nach einer Analyse N. St. Maskelyne's (5) besteht der *Shalka*-Meteorit (6), wenigstens in gewissen Proben, in der That aus einem einheitlichen Silicate der Formel ($^2/_3$ Mg, $^1/_3$ Fe)$SiO_3$ *ohne* Olivin.

Afrikanische.

Die Nachricht von einem angeblichen, auch von uns gelegentlich erwähnten Meteorsteinfalle von *Murzuk* in Fezzan (7) beruht nach G. Rose (8) auf Irrthum.

Amerikanische.

A. E. Nordenskiöld (9) fand gediegenes Eisen bei *Ovifak* auf der Insel *Disko*, Westküste von *Grönland*, im

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1397. — (2) Min. Mitth. 1871, 55. — (3) Min. Mitth. 1871, 56. — (4) Inaugural-Dissertation, Göttingen 1868. — (5) Lond. R. Soc. Proc. **19**, 267. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1402. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1401. — (8) Berl. Acad. Ber. 1870, 804; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 50. — (9) Aus Kongl. Vetenskaps-Academiens Förhandlingar, Stockholm 1870, 1059 in Min. Mitth. 1871, 109; the Geol. Mag. **8**, 570; **9**, 72; Lond. geol. soc. Q. J. **28**, 1 und 44; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 987; ferner eine Bearbeitung von C. Rammelsberg in Zeitschr. geol. Ges. **22**, 738.

Basalt eingeschlossen und seinerseits Basalt einschliefsend, sehr nahe dem Orte, an welchem die schwedische Nordpolexpedition 15 lose Blöcke unzweifelhaften Meteoreisens, darunter zwei von 21000 und 8000 Kilo, entdeckt hatte. Die vollkommene Uebereinstimmung mit dem losen Eisen, der Nickelgehalt, das Auftreten der Widmanstätten-schen Figuren machen die Annahme am wahrscheinlichsten, dafs es sich um einen Meteoritenfall gleichzeitig mit der Eruption des Basaltes handelt; der Meteorit drang beim Niederfallen in das noch flüssige Gestein ein, ward aber auch seinerseits theilweise von demselben durchdrungen. Mitunter ist das Eisen durch ein schmales Rostband vom Basalt getrennt, der ein hisingeritähnliches Mineral enthält, wohl ein Contactproduct des Eisens. Dem letzteren ist Troïlit beigemengt. Von den Analysen bezieht sich A. auf ein Fragment eines der gröfseren losen Blöcke, Nordenskiöld, B. auf Stücke eines kleineren Blockes, Th. Nordström, C. auf das Eisen aus dem Basalte, G. Lindström :

Amerikanische.

| | Fe | Ni | Co | Cu | $Al_2O_3$ | CaO | MgO | KO | NaO | P | S | Cl | $SiO_2$ | X [1]) | Y [2]) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 84·49 | 2·48 | 0·07 | 0·27 | Spur | Spur | 0·04 | Spur | Spur | 0·20 | 1·52 | 0·72 | Spur | 0·05 | 10·16 |
| B. | 86·84 | 1·64 | 0·35 | 0·19 | 0·24 | 0·48 | 0·29 | 0·07 | 0·14 | 0·07 | 0·22 | 1·16 | 0·66 | 4·37 | 3·71 |
| C. | 93·24 | 1·24 | 0·56 | 0·19 | — | — | Spur | 0·08 | 0·12 | 0·03 | 1·21 | 0·16 | 0·59 ($SiO_2$ + X) | | 2·37. |

Summe : A. = 100; B. = 99·93; C. = 99·79.

1) Unlöslich. — 2) C, organische Substanz, HO, bei A. aus dem Verlust bestimmt, bei C. = 2·30 C und 0·07 H.

Spec. Gew. : A. = 6·36 und 5·86; B. = 7·05 und 7·06; C. = 6·24.

Ferner analysirte Nordström den unlöslichen Bestandtheil in B. (D.), so wie einen an die Oberfläche des Eisens festgerosteten Basaltbrocken (E.). Rammelsberg (1) macht auf die Identität beider Substanzen aufmerksam, indem eine Addition der durch Säure ausgezogenen Stoffe zur Analyse D. die Werthe unter F. giebt :

(1) Zeitschr. geol. Ges. 22, 748.

Amerikanische.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MgO | CaO | NaO | KO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| D. | 61·79 | 23·31 | 1·45 | — | 2·83 | 8·33 | 2·29 | | 100 |
| E. | 44·01 | 14·27 | 3·89 | 14·75 | 8·11 | 10·91 | 2·61 | 0·97 | 99·52 |
| F. | 44·2 | 16·6 | — | 18·6 | 5·4 | 11·1 | 4·1 | | 100. |

Das Eisen zeigt eigenthümliche Oxydationserscheinungen. An Ort und Stelle verwittert es nicht, obgleich es vom Seewasser benetzt wird; dagegen bilden sich in warmer Zimmerluft grüne und braune Tropfen Eisenchlorür, bis das Eisen zu rostbraunem Pulver zerfällt. Das unter A. analysirte Eisen giebt beim Erhitzen Wasser und mehr als das hundertfache Volumen eines bituminös riechenden Gases ab. B. hinterliefs beim Behandeln mit Kupfer- und Eisenchlorid 4·79 Proc. eines kohlehaltigen Stoffes, der 42·58 Proc. Asche gab, während der verbrennliche Theil aus 63·6 C, 3·4 H und 33·0 O bestand.

Am Schlusse Seiner Arbeit stellt Nordenskiöld die bekannten Fundorte metallischen Eisens von Westgrönland zusammen. Es sind diefs aufser Ovifak : Davisstrafse, nördlich von Upernivik, durch Geräthschaften der Eskimos, aus Meteoreisen gefertigt, constatirt; Niakornak, District Jakobshavn, ein ungefähr 10 kg schweres Stück; Fortunebay, ein 11844 g schweres Stück, im Schiffsballast gefunden, vielleicht von Ovifak stammend; Fiskernässet, ein kleines Stück; Jakobshavn, ein Stück im ungefähren Gewichte von 4 kg.

Dem Jahresbericht für 1872 vorgreifend sei hier des Zusammenhanges wegen einer Untersuchung F. Wöhler's (1) gedacht, die ebenfalls das Ovifakeisen zum Vorwurf hatte. Das von Ihm untersuchte Stück entstammt dem Basalte, hat bei 20° ein spec. Gew. = 5·82, ist polarmagnetisch und verhält sich gegen Vitriollösung passiv. Das beim Glühen entweichende Gas ist Kohlenoxyd mit

(1) Aus königl. Ges. der Wissenschaften zu Göttingen in Jahrb. Min. 1872, 531.

wenig Kohlensäure. — Jannasch fand im Mittel aus mehreren Analysen neben Spuren von Cu und Cr : Amerikanische.

| Fe | Ni | Co | P | S | C | O | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 80·64 | 1·19 | 0·47 | 0·15 | 2·82 | 3·69 | 11·09 | 100·05. |

Ungleich vertheilt sind kleine Mengen eines Kalk-Magnesia-Thonerde-Silicats. In welcher Oxydationsstufe der Sauerstoff an Eisen gebunden ist, ist nicht direct entscheidbar; die wahrscheinlichste Annahme bleibt die von Magneteisen, weil Octaëder in anderem Ovifakeisen wirklich beobachtet wurden. Danach würde das Eisen bestehen aus :

| Fe | $Fe_3O_4$ | Ni | Co | P | C | FeS | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 46·60 | 40·20 | 1·19 | 0·47 | 0·15 | 3·69 | 7·75 | 100·05. |

Ferner lieferte noch A. Daubrée (1) mehrere Analysen des Eisens, welche ebenfalls, dem nächsten Jahresbericht vorgreifend, hier eine Stelle finden sollen :

| Fe[1]) | Fe[2]) | C[2]) | C[1]) | Ni | Co | S[2]) | As | P | Si | N | O | HO[3]) | HO[4]) | X[5]) | Y[6]) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 40·94 | 30·15 | 3·00 | 1·64 | 2·65 | 0·91 | 2·70 | 0·41 | 0·21 | 0·075 | 0·004 | 12·10 | 1·95 | 0·91 | 1·354 | 1·01. |

1) Ungebunden. — 2) Gebunden. — 3) Hygroskopisches Wasser. — 4) Gebundenes Wasser. — 5) Lösliche Substanzen, nämlich 1·288 $CaSO_4$, 0·069 CaCl und 0·027 FeCl. — 6) Cr, Cu und Verlust.

Diese vollständige Analyse bezieht sich auf ein schwarzes, metallglänzendes Exemplar, B. auf ein hellgraues, ebenfalls metallglänzendes, C. auf eine Probe, in der das metallische Eisen nur in Kügelchen, in eine Silicatmasse eingelagert vorkommt.

| | Fe[1]) | Fe[2]) | C[2]) | C[1]) | $SiO_2$ | HO | $CaSO_4$ | CaCl | FeCl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| B. | 80·8 | 1·6 | 2·6 | 0·3 | 0·291 | 0·7 | 0·058 | 0·238 | 0·089 |
| C. | 61·99 | 8·11 | 3·6 | 1·1 | nicht best. | | 0·047 | 0·146 | 0·114. |

1) Ungebunden. — 2) Gebunden.

C. W. Shepard (2) beschreibt den Fall und die äufseren Eigenschaften des am 21. Mai 1871 in *Searsmont*, Maine,

(1) Compt. rend. 74, 1541; 75, 240; Instit. 1872, 209, 257. — (2) Sill. Am. J. [3] 2, 133.

Amerikanische. Nord-Amerika, niedergefallenen Meteoriten. Derselbe schlug in einen festen Kiesboden ein zwei Fuſs tiefes senkrechtes Loch, zerbröckelte dabei in mehrere Stücke, deren gröſstes ungefähr 0·9 kg wiegt, während das Gesammtgewicht aller aufgefundenen Fragmente 5·4 kg beträgt. Beim Aufheben waren die Stücke noch heiſs. Der gröſste der Steine ist mit einer auffallend dicken Kruste überdeckt, im Allgemeinen bläulichweiſs und läſst Kügelchen erkennen, die durch ein weiſses Mineral, vielleicht Chladnit, getrennt werden. Auſserdem beobachtet man kleine Punkte Eisen, Troïlit und ein weiches metallisches Mineral. Spec. Gew. = 3·626, nach J. L. Smith (1) = 3·701. Dieser Letztere lieferte die chemische Analyse. Eine mechanische Trennung ergab 14·62 Proc. Nickeleisen und 85·38 steinige Bestandtheile. Während ersteres 90·02 Fe, 9·05 Ni und 0·43 Co neben Spuren von P und Cu enthielt, scheiden sich letztere in 52·3 lösliche (A.) und 47·7 unlösliche Silicate (B.) :

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | FeO | MgO | X [1]) | FeS |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 40·61 | — | 19·21 | 36·34 | — | 3·06 |
| B. | 56·25 | 2·01 | 13·01 | 24·14 | 2·10 | — |

1) NaO, KO nebst Spuren von LiO. In B. auſserdem Chromeisen in kleinen schwarzen Flecken.

Die näheren mineralischen Bestandtheile berechnet hiernach Smith zu :

| | |
|---|---|
| Nickeleisen . . . . . . . . | 14·63 |
| Magnetkies . . . . . . . . | 3·06 |
| Olivin . . . . . . . . . | 43·04 |
| Bronzit (vielleicht auch Enstatit), eine Hornblende, mit wenig Albit oder Orthoklas und Chromeisen . . . . . . . | 39·27. |

J. W. Mallet (2) bespricht unter Beigabe von Abbildungen drei beim Ackern in *Augusta County*, Virginia,

(1) Sill. Am. J. [3] 2, 200. — (2) Sill. Am. J. [3] 2, 10; Chem. News 24, 176.

Nord-Amerika, aufgefundene Meteoreisenmassen im Gewichte von 25·4, 16·4 und 1·6 kg, welche nach der physikalischen und chemischen Uebereinstimmung und nach der Nähe ihrer Fundstellen offenbar *einem* Meteoriten angehören. Sie sind mit einer dicken Schicht Eisenoxydhydrat umgeben und schwitzen in feuchter Luft Chloridtropfen aus. Diesen Chlorgehalt hält Mallet für tellurischen Ursprungs, da Ihm aus dem Innersten genommene Stücke keine betreffende Reaction geben. Die polarmagnetischen Massen zeigen im Innern eine deutlich krystallinische Structur von ziemlicher Homogenität, nur hie und da durch Troïlit unterbrochen. Die Aetzfiguren sind sehr deutlich. Ueberzieht man das nicht passive Eisen mit Kupfer, so haftet diefs verschieden fest, am stärksten am Schreibersit, so dafs durch ein solches Experiment die Figuren sehr deutlich werden. Die chemische Untersuchung der drei Stücke ergab : Amerikanische.

| | Fe | Ni | Co | Cu | Sn | Mn | P | S | Cl | C | X[1]) | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 88·706 | 10·168 | 0·396 | 0·003 | 0·002 | Spur | 0·341 | 0·019 | 0·003 | 0·172 | 0·067 | 99·872 |
| 2. | 88·365 | 10·242 | 0·428 | 0·004 | 0·002 | — | 0·362 | 0·008 | 0·002 | 0·185 | 0·061 | 99·659 |
| 3. | 89·007 | 9·964 | 0·387 | 0·003 | 0·003 | Spur | 0·375 | 0·026 | 0·004 | 0·122 | 0·056 | 98·947 |

Spec. Gew. 1. = 7·858; 2. = 7·855; 3. = 7·839.

1) Vorwaltend Kieselsäure, gemengt mit einem Eisensilicat.

G. Tschermak (1) bildet ein in der Wüste *Atacama* (2) unter 26° s. B. und 70° w. L. angeblich 185 m tief aufgefundenes Meteoreisen von 51 kg Schwere ab. Das Eisen zeigt neben den gewöhnlichen octaëdrischen Zeichnungen Troïlitlamellen, die hexaëdrisch angeordnet sind. Der Schreibersit tritt theils isolirt, theils als Besatz der Troïlitlamellen auf. — Eine von E. Ludwig (3) ausgeführte Analyse ergab :

(1) Denkschriften d. Wien. Acad., math.-naturw. Klasse **31**, 187; Jahrb. Min. 1872, 429. — (2) Nach späteren Notizen ist der genauere Fundort Ilimaë. Min. Mitth. 1872, 167; Jahrb. Min. 1872, 958; Instit. **38**, 282; Sill. Am. J. [2] **50**, 293. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **62**, 323.

Amerikanische.

| Fe | Ni | Co | Cu | P | Summe |
|---|---|---|---|---|---|
| 91·53 | 7·14 | 0·41 | Spur | 0·44 | 99·52. |

Eine ähnliche Anordnung des Troïlits besitzt auch das Meteoreisen von Jewell Hill, Nord-Carolina, und Victoria West, Capcolonie, Süd-Afrika (1).

H. J. Burkart (2) liefert Nachträge zu Seinem Kataloge *mexikanischer* Meteoriten. — Auch J. L. Smith (3) giebt Beiträge zur Klarstellung der Fundorte nordmexikanischer Meteorite und beschreibt unter dem Namen *San-Gregorio*-Meteorit eine neue Eisenmasse, die bei einer gröfsten Länge von ungefähr 2 m 1·7 m hoch und 1·2 m tief ist. Ueber die Fallzeit ist Nichts bekannt. Die Analyse ergab :

| Fe | Ni | Co | Cu | P | Summe | Spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 95·01 | 4·22 | 0·51 | Spur | 0·08 | 99·82 | 7·84. |

(1) Min. Mitth. 1871, 109. — (2) Jahrb. Min. 1871, 851. — (3) Sill. Am. J. [3] 2, 335.



# Berichtigungen.

---

## Im Jahresber. f. 1869 :

S. 1192 Zeile 15 von oben statt N lies Ni.

S. 1314 im Register linke Spalte Zeile 7 von oben statt 1299 lies 1199.

## Im Jahresber. f. 1870 :

S. 1270 Note (5) Zeile 2 von unten statt 365 lies 7.

S. 1273 Textzeile 6 von unten statt Bebington lies Redington.

S. 1460 im Register rechte Spalte Zeile 13 von unten statt Lithiopherit lies Lithiophorit.

## Im Jahresber. f. 1871 :

S. 2 Zeile 13 von oben statt Tschermark lies Tschermak.

S. 236 Textzeile 11 von unten statt M. Chabrier lies Chabrier.

S. 390 Zeile 1 von oben statt $\alpha$-Oxychloräther lies $\beta$-Oxychloräther.

S. 390 statt des Marginaltitels : $\alpha$-Oxychloräther und dessen u. s. w. lies $\beta$-Oxychloräther und Condensationsproduct des $\alpha$-Oxychloräthers gegen Schwefelsäure.

S. 404 Zeile 8 von unten statt Propylenmonochlorhydrin lies Epichlorhydrin.

S. 553 Zeile 5 von unten statt 150° lies 15°.

S. 732 Zeile 3 von oben statt A. Cannizzaro lies S. Cannizzaro.

S. 873 Note (2) Zeile 3 von unten statt Zeitschr. Chem. lies Zeitschr. anal. Chem.

S. 965 Zeile 17 von oben statt G. H. Gill lies C. H. Gill.

S. 969 Note (1) Zeile 3 von unten statt Zeitschr. Chem. lies Zeitschr. anal. Chem.

S. 1063 Textzeile 9 von unten statt A. Chabrier lies Chabrier.

S. 1157 Note (2) Zeile 3 von unten statt 1871, 205 lies 1870, 320.

S. 1159 Zeile 1 von oben statt Gounard lies Gonnard.

S. 1190 Zeile 15 von oben statt Schweitzerit lies Schweizerit.

S. 1241 Zeile 13 von oben statt A. Daubrée lies Daubrée.

# Autorenregister.


Aarland (G.) und Carstanjen (E.), Elektrolyse der Itaconsäure 594.
Abel (F. A.), explosive Körper 1028.
Abel, Schwefel aus den Sodarückständen 1016; comprimirte Schiefsbaumwolle 1030; Ozokerit 1090.
Abeljanz (H.), Chlorsubstitutionsproducte des Aethers 385; β-Oxychloräther und Condensationsproduct des α-Oxychloräthers gegen Schwefelsäure 390; Chloraldehyd gegen Ammoniak 507.
Adams (J.) und Merrick (J. M.), Doppelsalz von Chlornickel und Chlorammonium 308.
Ador (E.), Chlor- und Brommuconsäure 596; Thihydrobenzoësäure 609.
Ador (E.) und Meyer (V.), Brombenzoësäuremethyläther 607; Isophtalsäure aus Brombenzoësäure 634.
Adriaansz (A.), Abscheid. der Phosphorsäure 907.
Aeby (C.), Trinkwasser 1228.
Aguiar (A. de) und Bayer (Al. G.), Dioxynaphtochinon (Naphtazarin) 541; Löslichkeit von Indigotin 757.
Ainsworth (Th.), Hämatit 989.
Alfraise (P.), künstliches Alizarin, Alizapurin 1115.
Allemann (H.) und Nikolic (C. D.), Dachschiefer 1195.
Allen (A. H.), Unterscheidung von phosphors. und arsens. Ammoniak-Magnesia 910; Unterscheidung von Zink, Mangan, Kobalt und Nickel 930.
Almén (A.), Trinkwasserprüfung 871; See- und Flufswasser 1223.
Almén, Nachweis der Blausäure 945.
Alsberg (M.), Zinnober 1027.
Amagat (E. H.), Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit von Gasen 55.
Amato (D.), Helicin gegen Phosphoroxychlorid, Glucosophosphorsäure 802; vgl. Campisi.
Ammann (H.), Benzaldehyd 517.
Anderssohn (A.), Nachweis der in Wasser gelösten Luft 206.
Andrews (Th.), Eiscalorimeter 64.
Andrews, Absorption von Lichtstrahlen durch Joddampf 172; Brom gegen Hitze 222.
Angerstein (E.), Benzoësäurederivate 601.
Ångström (A. J.), veränderliche Spectren 160.
Armstrong (E.), Narcotin und Codeïn gegen Schwefelsäure 776.
Armstrong (H. E.), Nitrochlorphenole 471; Darstellung von Sulfosäuren mittels Schwefelsäureoxychlorid 660.
Arnoldi (C.), Weingeistentfuselung 1085.
Arzruni (A.), Monooxybenzoylsulfoharnstoff 732.
Ascher (M.), 2, 4-Dioxybenzoësäure 617.
Ascher (M.) und Meyer (V.), Benzolsulfosäure 662.
Atcherley (R. J.), Trinitrothymolmethyläther 484.
Auerbach (G.), Reindarstellung des Alizarins 489, 1114.

Baesecke (H.), Milchproduction 851.
Baeyer (A.), Phenole gegen mehrbasische Säuren, Phenolfarbstoffe 438; aus Mellithsäure dargestellte Säuren 650.

Balbach (E.), Trennung der Edelmetalle vom Blei 979.
Ballard, Chloralum 1068.
Ballo (M.), Tönen reciproker Flammen 195; starrer Schwefelkohlenstoff 260, 261; Leucolinöl 755; vgl. Sajóhelyi.
Baltzer (A.), Glimmer 1155; Granit 1200.
Bannow (A.), isomeres Kaliumcyanat 361.
Barbaglia (A.), Buxin 771.
Barbe, Dynamit 1033.
Bardy (Ch.), Methyldiphenylamin 707; vgl. Dusart.
Barker (F.), Constitution der Oxyde des Chlors und analoger Oxyde 230.
Barker (G. F.), Nordlichtspectrum 169.
Barone, butters. Calcium 572; valeriansaures Calcium 591.
Barth (L.), Protocatechusäure aus Oxybenzoësäure 619.
Barth (L.) und Senhofer (K.), Dioxybenzoësäure 615; Disulfobenzoësäure 691.
Basarow, Einw. von Natriumamalgam auf Kaliumcyanatlösung 360.
Basset (H.), Eulyte und Dyslyte 753.
Battershall (J.), Aldehyd der Naphtoësäure und der Isonaphtoësäure 521.
Baudet, Conserviren von Fleisch durch Carbolsäure 1069.
Baudrimont (E.), Sauerstoffdarstellung aus chlors. Kali 206.
Bauer (A.), krystallisirtes Messing 314; Bleilegirungen 316; Entdeckung der Theerfarben 717; Graphit 1131; Brunnenwasser 1228.
Bauer (M.), Scheelit 1169.
Baumhauer (E. H. v.), Trennung des Eisenoxyds von Nickel- und Kobaltoxydul 927.
Baumhauer (Heinr.), Aetzfiguren an Krystallen 2; Erstarrungspunkt des Broms 222; Mononitronaphtalin gegen Bromwasserstoff 485; Rosanilin 717.
Bayer (Al. G.), Derivate des Kyanmethins 696; vgl. Aguiar.
Bayer (K. J.), Darstellung von Indiumoxyd 313.
Beaumont (E. de), tellurisches Eisen 1132; Schiefer 1196.
Béchamp (A.), Fermente 831; Hefenasche 835; Umwandlung von Eiweifsstoffen in Harnstoff 842; Einäscherung mit Wismuthnitrat 863.
Bechi (E.), Turmalin 1161.
Becquerel (der Vater), Fortführung von Salzen durch elektrische Entladungen 142; Einfluſs der elektrischen Entladungen auf vegetabilische Gewebe 143.
Bedford (W.), Eisensubcarbonat 298.
Behrens (H.), Opal 1140; Pechstein 1152; dioritische und diabasische Gesteine 1204.
Beilstein (F.) und Kuhlberg (A.), Mono- und Dinitronaphtalin 486; Orthotoluidinderivate 712; isomere Toluylendiamine 715.
Bell (Ch. A.), Eisenjodate 298.
Bell (L.), Einwirkung von Kohlenoxyd auf verschiedene Metalloxyde und Metalle 265.
Bellini (R.), Magensaft 852.
Bender (C.), Magnesiumoxychloride 288; Acetonsulfosäure 658.
Benrath (H. E.), Quarz 1139; Barytglas 1053.
Bérard, Stahlbereitung 1000.
Bérard (E. P.), Steinsalz 1185.
Berlandt (L.), Aethylalkohol gegen Jod und Salpetersäure 894.
Berthelot (M.), Zustand der Metallsalze in Lösungen 37; thermochemische Untersuchungen von Cyanverbindungen 76; Wärmeentwicklung bei der Bildung organischer von der Salpetersäure sich ableitender Verbindungen 80; Wärmeerscheinungen bei der Verbindung von Alkoholen mit Basen 82, der Phenole mit Basen 84, von Aldehyd mit Basen 87, von Alkoholsäuren mit Basen 87; thermochemische Untersuchungen über die Ammoniaksalze 88; Wärmeerscheinungen bei der Bildung von Niederschlägen 107; Wärmeentwicklung und Aenderung von Druck und Volum bei chemischer Verbindung 111; Natur des Kohlenstoffs im Meteoreisen 258; Kohle 267; Nachweis von Alkohol 947; explosive Körper 1028.
Bessemer (H.), Fortschritte der Eisenindustrie 989.
Biermann, Ammoniakgehalt von Magisterium Bismuthi 330.
Bilz (E.), Prüfung des Chlorwassers und des Chlorkalks 886.
Binko (H. Bock), zur Geschichte der Anilinfarben 1108.
Birnbaum (K.), schweflige Säure gegen Platinchlorid 347.

Birnbaum (K.) und Packard (A.), phosphorsaurer Kalk 281.
Bischof (C.), feuerfeste Thone 1036; Kaolin 1040; Verbesserung von Thon 1041.
Bischof (G.), Trinkwasserprüfung 873; 1221.
Bizio (G.), Schwefelwässer 1232.
Blaserna, Avogadro'sches Gesetz 50; Einflufs der Temperaturerhöhung der Prismen auf's Spectrum 149.
Bleekrode (L.), Elektricitätsentwicklung beim Lösen von Salzen 124; Schiefsbaumwolle 1030.
Bljuducho (J.), Darstellung von Methylenjodid 376; Diphenylformen-Darstellungsversuch 460.
Blochmann (R.), Calciumspectrum 150.
Blomstrand (C. W.), Werthigkeit der Grundstoffe 10; elektrochem. Theorie 201; Jod gegen Blutlaugensalz 225; Constitution der Arsensulfide und deren Verbindungen 255; Constitution der Metallammoniake 274; Einwirkung von Jod auf Kobalttriamin 311; Jod gegen Kaliumgoldcyanür 345; Additionsproducte des Kaliumplatincyanürs 346, des salpetrigsauren Platinoxydulkalis und -ammoniaks 347; Bezeichnung der Platinbasen 354; Schwefelätherderivate der Essigsäure 553; Toluoldisulfosäure 676.
Blossom (T. M.), Kautschuk und Gutta-Percha 811; Gold- und Silberprobe 943, 944.
Bloxam (Th.), Einflufs der Oberflächenreinheit auf die Elektrolyse 136.
Bluhme (R.), Bonner Wasser 1227.
Bobierre (A.), Phosphorit 1172.
Bode (Fr.), Concentration der Schwefelsäure 1010; Glover's Thurm 1013.
Böttger (R.), Condensation des Wasserstoffs auf Nickel nnd Palladium 203; Molybdänblau 1107.
Böttger (R.) und Petersen (Th.), Absorptionsspectrum des Alizarins 489; $\alpha$-Dinitroanthrachinon 543; Stickstoffverbindungen des Anthrachinons 719.
Bohn (C.), Eiscalorimeter 64; Combination von galvanischen Elementen 130.
Boillot (A.), Talg 1072.
Bolas (F.) und Francis (H.), Oxycannabin 786.
Bolas (Th.), Siedep. des Glycerins 398.
Bolas (Th.) und Groves (Ch. E.), Kohlenstofftetrabromid 378.
Bollé (C.), Wollwäscherei und Färberei 1104.
Boltzmann (L.), zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie 63, 64; Wärmegleichgewicht 63.
Borgmann, vgl. Graebe.
Bořicky (E.), Basalt 1208.
Bouchardat (G.), Zuckerarten gegen nascirenden Wasserstoff 790; Milchzucker in einem Pflanzensaft 797.
Bouchut, vgl. Bourgoin.
Bouis (J.), Nachweis freier Salzsäure in Vergiftungsfällen 889.
Bouley, Fleisch von pestkrankem Rindvieh 1069.
Bourgoin (E.), Elektrolyse der Phtalsäure 631; complexe Natur des Cathartins der Sennesblätter 820.
Bourgoin (E.) und Bouchut (E.), Sennesblätter 820.
Boussingault, Gefrieren des Wassers 26; Siliciumbestimmung im Gufseisen und Stahl 914.
Bowman (H.), Kupfer 1132.
Brachet (A.) und Gsell (E.), Uranglas 1055.
Braconnier, Brauneisenstein 1144.
Bräuning, vgl. Williams.
Braunschweiger (J. N.), Bildung von Schwefelsilber 344; Buntfeuer 1036.
Brescius (E.), Eisenoxydhydrat 296.
Breton-Laugier, Essigfabrikation 1086.
Brezina (A.), Krystallbildung 4; Epidot 1184.
Brockbank, Einwirkung der Kälte auf Gufseisen 1003.
Brönner (J.) und Gutzkow (H.), künstliches Alizarin 1118.
Broughton (J.), Oel der Andromeda Leschenaultii, Wintergrünöl 807.
Browning (J.), Nordlichtspectrum 169.
Brücke (E.), Glycogen 848.
Brühl (J. W.), Piperidin gegen Aethenbromid 787.
Brunner (A.), Martinofen beim Bessemerprocefs 999.
Brunner (R.), Benzoldisulfosäure 667.
Brush (G. J.), Gahnit 1142; Ralstonit 1186.
Buchanan (J. Y.), Zersetzungsverlauf wässeriger Chloressigsäure bei 100° 115; Gewichtsab- und zunahme 197.
Buchner (L. A.), künstliche Bildung von Steinsalz 274.

Budde (E.), Leidenfrost'scher Tropfen 19; Einwirkung des Lichts auf Chlor und Brom 180.

Büttner (R.), Kalksinter 1175; Basalt 1208; Mergel 1215.

Buff (H. L.), spec. Volum des Allylalkohols 61; Kresole des Steinkohlentheers 479.

Bunge (N.), Königswasserdämpfe gegen organische Verbindungen 357.

Bunsen (R.), Eiscalorimeter 64; Mineralwasseranalyse 1226.

Burden (F.), Siedepunkt organischer Körper 39.

Burgemeister (A.), Capronsäure in käuflicher Buttersäure 594; Argemoneöl 807.

Burkart (H. J.), Diamantvorkommen 1130; titanhaltiger Magneteisensand 1142; angeblicher Phenakit 1146; Meteoriten 1244.

Busse (L.), Stoffwechsel 849.

Busteed (H. E.), Silberprüfung 943.

Butlerow (A.), Oxydation tertiärer Alkohole 374; Trimethylcarbinol 415.

Byasson (H.), Petroleum 1093.

Cairns (F. A.), Kohlenstoffbestimmung im Roheisen 913; vgl. Chandler.

Calvert (Fr. Grace), Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen und Koks 882.

Cameron (Ch. A.), Aufnahme verschiedener Substanzen durch die Pflanzen 1067.

Campani (G.), Harnprüfung auf Zucker 968.

Campbell (D.), Bestimmung stickstoffhaltiger Substanzen im Wasser 877; altjüdisches Glas 1054.

Campisi (G.) und Amato (D.), salpeters. Harnstoff gegen Benzylalkohol 732.

Cannizzaro (S.), chemische Atomtheorie und Constitutionsformeln 11; Benzylalkohol gegen Chlorcyan 462; Constitution der Diglycolsäure und Glycolamidsäuren 553; Monobenzylharnstoff 732.

Chapmann, Bestimmung stickstoffhaltiger Substanzen im Wasser 877.

Carius (L.), Dampfdichtebestimmung 56; Zersetzung der Salpetersäure durch die Wärme 239; Phenakonsäure (Fumarsäure) 579.

Carson (J. P.), Zuckerfabrikation 1077.

Carstanjen (E.), Acetylen und Allylen 394; Thymocymol 456; chinonartige Derivate des Thymols 537; vgl. Aarland.

Carstanjen (E.) und Schertel (A.), Synthesen durch nascirende Ameisensäure 356; versuchte Darstellung von Kohlenoxydcyanür 360; Acetylenkupfer gegen Aethylenjodür 394; $\alpha$-Naphtylcarbonsäure 649.

Casamajor (P.), Zuckerbestimmung 965.

Čech (O.), Kalkofen 1018.

Chabrier, salpetrige Säure und Salpetersäure im Regenwasser 236, 878, 1064, im Boden 1063.

Champion (P.), Salpetersäureäther 375; Glycoldinitrin 393; Erythritderivate 417; Salpetersäurecetyläther 426; Nitrodambonit und Nitrodambose 800; Sericinsäure und Lanugininsäure 857; Nitroglycerin 1031; Dynamit 1032; chinesisches Grün 1106.

Chandler (C. F.), Silber 335; condensirte Milch 1069; Quellwasseranalyse 1234.

Chandler (C. F.) und Cairns (F. A.), Wasseranalysen 1238.

Chandler (W. H.), Gewinnung von Brom und Jod 1009.

Chapmann (E. J.), Schmelzbarkeit des Platins 346.

Chatard (T. M.), Auswaschen gallertiger Niederschläge 866; Reaction auf salpetrige Säure 891; Manganbestimmung 928; Molybdänsäurebestimmung 941.

Chevreul, Wolle und Seide gegen Alkalien 858; Salze im Boden 1067.

Chevreul (E.), Leimen des Papiers 1102.

Christiansen (C.), anomale Dispersion 154.

Church (A. H.), brüchiges Silber 336; Mehl 1075; Zirkon 1141; Ehlit 1172; Pitticit 1174.

Church, Phenolreinigung 467.

Clapham (R. Calvert), Kupfergewinnung 987.

Clark (J.), Chrombestimmung in Erzen 921.

Clarke (F. W.), Werthigkeit 10.

Clarke (G.), Oele gegen Schwefelsäure 802.

Clarke (W. B.), Diamantvorkommen 1129.
Claus (Ad.), Structurformeln 11; Schwefelstickstoffsäuren, Azosulfosäuren 282; Constitution der Diglycolsäure und Glycolamidsäuren 553; trockene Destillation des Acroleïnammoniaks 701; Harnstoff gegen salpetrige Säure 731; Sulfoharnstoffe gegen salpetrige Säure 734; Zersetzung des Traubenzuckers durch Kupferoxyd in alkalischer Lösung 795.
Claus (Ad.) und Krall (W.), Anilin gegen Chlorschwefel 703.
Clausius (R.), zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie 68; Wärmeleitung in Gasen 68.
Cleland (W.), Leuchtgas 1096.
Clemm (C.), Dinitroaniline 708.
Clermont (A.), Trichloressigsäure 549.
Cleve (P. F.), Platinbasen 349.
Cloves (Frank), Gasregulator 972.
Coffin (W. H.), elektromotorische Kraft von neun verschiedenen Elementen 125.
Colding (L. A.), Zusammenhang der Naturkräfte 62.
Colley (R.), Leidenfrost'scher Tropfen 21.
Commaille (A.), Phosphor gegen Ammoniak 242.
Conrad (T. E.), Cimicifuga racemosa 811.
Coppet (L. C. de), Gefrierpunkt und Dichtigkeitsmaximum von Salzlösungen 26; Darstellung übersättigter Salzlösungen 35.
Coquand (H.), Bauxit 1144.
Corenwinder (B.), Zuckerrüben 1077.
Cornu (A.), Umkehrung der Spectrallinien 173.
Cossa (A.), Zinkblüthe 1177.
Cracken (Mc.), Gas aus Theer 1096.
Crafts (J. M.) und Silva (R.), Triäthylphosphinoxyd 764.
Credner (B.), Acetamid gegen Salicylaldehyd 727.
Credner (H.), Erzlagerstätten Nordamerika's 1195.
Creuse (J.), Citronensäurebestimmung 954.
Cronander (A. W.), Const. des Phosphoroxychlorids 250.
Crook (F.), Meteorit 1238.
Croullebois (M.), Brechungsvermögen einiger Flüssigkeiten 158.
Crowder (W.), Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure 891.
Crump (C.), Phenol 468.

Dale (R. S.) und Schorlemmer (C.), Aurin 1118.
Dalmon (J.), Phosphorerkennung 895.
Dalziel (J.) und Thorpel (T. E.), zweifach Chlorschwefel 213.
Damour (A.), Granat 1153; Idokras 1153.
Dana (D.), Sandstein 1216.
Dankworth (W.), Mehl 1076.
Darmstädter (L.), Kaliumdichromat gegen Salpetersäure 303.
Daubrée, Bildung der geschichteten Gesteine 1194; Meteoreisen 1241.
Daude, Blödit 1181.
Davies (A. E.), Phosphorsäurebestimmung in Superphosphaten 906.
Davis (G. E.), Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure 893.
Deacon (A.), Chlorfabrikation 1009.
Debus, Ozon 207.
Dehérain (P. P.), Humus 1062.
De-Negri (A.), Apparat zur Messung der Gasdichte 973.
Desclabissac (E.), fabrikmäfsige Darstellung von mangans. und übermangans. Salzen 1023.
Des Cloizeaux, Krystallform des Qcecksilberoxyds 334; Nadorit 1143; Montebrasit 1170.
Despretz, Wärmeleitung in geschichteten Flüssigkeiten 69.
Deus, vgl. Klaye.
Dewar (J.), Picolin gegen übermangansaures Kali 754; Quelle 1233.
Ditscheiner (L.), Lichtwellenlängen 149.
Ditte (A.), Wärmeentwicklung bei der Oxydation des Magnesiums, Cadmiums, Indiums und Zinks 73; Einflufs des Erhitzens auf den Wärmeinhalt des Zinkoxyds, der Magnesia 74; Wärmeinhalt des krystallisirten und des amorphen Cadmiumoxyds 75; Spectraluntersuchungen 170; Schwefelselen 221.
Divers (E.), Salze des Stickoxyds 235.
Dogiel, vgl. Huppert.
Dorner (H.), Kohlensäuregehalt der Luft in öffentlichen Gebäuden 267.

Dorp, vgl. Liebermann.
Dove (H. W.), Diamagnetismus aller Quarzarten 144.
Dragendorff, Sennesblätter 820.
Draper (H. N.), Theerfarbenindustrie 1107.
Drasche (R. v.), Phästin 1146; Schweizerit 1190; Eklogit 1202; Olivinfels 1203; Serpentin 1205; Tachylyt 1210.
Drechsel (E.), Kaliumpentasulfid 210; Wasserstoffschwefel 211; Isomeres der unterschwefligen Säure 215.
Drechsel, Metazinnsulfid 938.
Drechsel (E.) und Finkelstein, Zinkphosphid aus Zinkäthyl 758.
Dubrunfaut, Verbrennung von Kohlenstoff 258; Alkoholgährung 832; Conserviren der Eier durch Kalkwasser 1069; künstliche Milch 1070; Fette 1071.
Dulk, vgl. Meyer.
Dumas, vergleichende Spectraluntersuchungen 170; Blut und Milch 851; Verwendung der Gaize 1018; Salze im Boden 1067.
Duperray (J. G.), Wasserdampfspannung 41.
Duquesnel (H.), Aconitin 784.
Dureau (B.), Reinigung der Zuckersäfte durch schweflige Säure 1082.
Dusart und Bardy (Ch.), Phenoläther 475.
Dutton (C. E.), Chemie des Bessemerprocesses 996.
Dworzák (H.), Diabas 1203.

Edlund (E.), Contacterregung der Metalle 121.
Eghis (A.), Oxalsäureäther gegen Natriumamalgam 554.
Eich (L.), Silbergewinnung 978.
Ekman (J. L.), Meerwasser 1222.
Ellery (R. J.), Nordlichtspectrum 169.
Elliott (A. H.), Bestimmung des Schwefels im Roheisen 880.
Emmerling, vgl. Jacobsen.
Emmerling (A.) und Engler (C.), Styrolsynthese 455; Acetophenon gegen Brom 534.
Enders (L.), Nachweis von Phosphor im Brod 896.
Engelbach (Th.), Schwefel aus den Sodarückständen 1016.
Engelhardt (A.) und Latschinoff (P.), Diphenyl 456; Thymoloxydation, Dinitrothymol 483; Nitranissäure gegen Salpeterschwefelsäure 614; Dinitrophtalsäure 634; gebromte $\alpha$-Thymolsulfosäure 679; Diphenylmonosulfosäure 679; $\beta$-kresolsulfos. Baryum gegen Brom 682.
Engler (C.), Brombenzonitril 752; vgl. Emmerling.
Erkin (Ch.), Stickstoffgehalt von Gesteinen 237.
Erlenmeyer (E.), Darstellung von absolutem Alkohol 383; Fleischmilchsäure 566; methylirte Isäthionsäure 655; Guanidin 700.
Erlenmeyer (E.) und Hell (C.), Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs 580.
Ernst (Fr.) und Zwenger (C.), Gallussäureäther 625.
Ermolaiew (M.), neues Amylen 420.
Etti (C.), Apatit 1191.
Eulenburg, vgl. Vohl.
Ewerlöf (F.), Aethylensulfoglycoläther 394.

Fahlberg (C.), Bestimmung des Einfach-Schwefelmetalls in der Knochenkohle 886.
Fairbairn (W.), Einwirkung der Kälte auf Eisen 1003.
Faust (A.), Nitrochlorphenole 469; Frangulinsäure 492; Phtalsäurederivate 631.
Faust (A.) und Saame (E.), Chlorderivate des Naphtalins 485.
Favre (P. A.), Wärmeentwicklungen bei Mischungen 71; Wärmevorgänge bei der Elektrolyse 137.
Favre (P. A.) und Valson (C. A.), Dissociation von Krystallen 118.
Fellenberg (L. R. v.), Nephrit 1146.
Field (J.) und Siemssen (G.), Ozokerit 1090.
Filhol (E.) und Mellies (J.), Einwirkung von Jod auf unlösliche Sulfide 212; Abscheidung der Thonerde 919; Trennung von Zink und Blei 932.
Filopanti, chemische Nomenclatur 11.
Finkelstein, vgl. Drechsel.
Fischer (H.), mineralogische Mikroskopie 1129.
Fischer (E.), vgl. Glutz.

Fittbogen (J.), Gerstenpflanze 811.
Fittig (R.). Gesetzmäfsigkeiten in der aromatischen Gruppe 430; Bildung von Ditolyl 451 (5); Basicität der Gluconsäure und Lactonsäure 599.
Fittig (R.) und Remsen (J.), Methylenprotocatechusäure (Piperonylsäure) 623; Isophtalsäure 636.
Fitz (A.), Traubenkernöl 807.
Fizeaux, Brechung von Jodsilber 152.
Flajolot, Bleiarseniat 1174; Eisenantimoniat 1174; Eisenzinkspath 1176.
Fleck (H.), Reflector am Spectralapparat 149; Nachweis und Bestimmung organ. Stoffe im Wasser 877; Gasabsorptions- und -waschapparat 972; Schnelltrocknen von Leim 1073; Malzbereitung 1084.
Fleischer (A.), Isoschwefelcyankalium 364; Persulfocyansäure 365.
Fötterle (F.), Kainit 1183; Petroleum 1189.
Follenius (O.), Leukanilin 1108; Cerise 1109; vgl. Tuchschmidt.
Follenius und Kopp (E.), Salze der Paraphenolsulfosäure 681.
Ford (A.), Färben von Kautschuk u. dergl. mit Anilinfarben 1111.
Forster (A.), schwarze Bergkrystalle 144; Phosphorescenz des Flufsspaths 191; Rauchtopas 1139.
Foure, Vermeidung der Thonzelle beim Bunsen'schen Element 128.
Franchimont (A.) und Zincke (Th.), Hexylalkohol 420; Capronsäure 595.
Francis, vgl. Bolas.
Franz (Benno), spec. Gewicht neutraler Lösungen von wolframs. Natron 383.
Fremy, Gährung 830.
Frenzel (A.), Lithioforit 1144; Hypochlorit, Bismutoferrit 1147; Pucherit 1168; Bittersalz 1181.
Fresenius (H.), Rosolsäure 1120.
Fresenius (R.), Bitte der analytischen Chemie an die moderne Chemie 862; Bestimmung von Schwefelwasserstoff neben Kohlensäure 885; Trennung der Molybdänsäure von Phosphorsäure 942; Emser Quellen 1226.
Fresenius (R.), Neubauer (C.) und Luck (E.), Analyse phosphorsäurehaltiger Dünger 897 bis 903.
Freund (A.), Producte der sauren Gährung der Weizenkleie 547; Capronsäure 596.
Freyn (W.), Zuckergewinnung 1077.
Friedburg (L. H.), Brombenzoësäure 604; Salicylsäure gegen Phosphorsuperbromid 614.
Friedel (C.), scheinbare Verflüchtigung des Siliciums 269; Disiliciumhexachlorid 272.
Friedel (C.) und Silva (R. D.), Isopropylchlorür gegen Chlor 396; Monochlorpropylen und Derivate 404.
Friedländer (S.), Oxalsäureäther gegen Natriumamalgam 554.
Friswell (R. J.), Thalliumdoppelsalz 317.
Fritsch (K. v.), Santorin 1194.
Frölich (O.), Argemoneöl 807.
Frühling (R.), Eiweifsumsatz 849.
Fua (Ch.), Fleisch von pestkrankem Rindvieh 1069; Fette 1072.
Fuchs (C. W. C.), Lava 1212.
Fürstenau (C.), Ultramarin 1019.

Gaabe (J.), Pikrotoxin 814.
Galletly (J.), Schwefelwasserstoffentwickelung in Laboratorien 209; Concentration der Schwefelsäure 1010; Paraffin 1090.
Gamgee (J.), künstliche Eisdarstellung 1007; Chloralum als Desinfectionsmittel 1068.
Gaudin (A.), künstliche Milch 1070.
Gegerfelt (H. v.), wahrscheinliche Bildung von Glycerinäther 401.
Geinitz (H. B.), Diamantvorkommen 1130.
Gerland (E.), Einwirkung des Lichts auf Chlorophylllösungen 186.
Gerland (E.) und Rauwenhoff (N. W. P.), Chlorophyll und Derivate 178.
Gerland (W.), Einwirkung von schwefliger Säure auf Calciumphosphat 278.
Geromont (Fr.), Allylbromür gegen Bromwasserstoff 407.
Gerstl (R.), System der Elemente 9.
Geuther (A.), Verhalten des Phosphorchlorürs gegen Wasser 246; Monochlorquartenylsäure und Monochlortetracrylsäure 575; Darstellung der Aethyldiacetsäure 596; Nitrosodiäthylin 695; Aethyl- und Diäthyldiacetsäureamid 729.
Geuther (A.) und Michaelis (A.), festes Phosphoroxybromid und -oxybromchlorid 250; Pyrophosphorsäurechlorid 251.

Gibbs (W.), ammoniakalische Kobaltverbindungen 309; hexatomige Iridiumverbindungen 354.
Gilbert, vgl. Lawes.
Gill (C. H.), Rohrzuckerverbindungen mit Alkalisalzen 793; Prüfung glycosehaltiger Zucker 965.
Gintl (W. F.), Einw. von Cyansilber auf Chlorkohlenoxyd 360; Copiren von Photographieen 1126.
Girard (A.), Bornesit 799.
Girard (Ch.) und Vogt (G.), Methydiphenylamin 707; Naphtylaminderivate 718.
Girard (E.), Sulfoharnstoff des Pseudotoluidins 733.
Girard und de Laire, phenolsulfos. Anilin 682.
Gladstone (J. H.) und Tribe (A.), Silberkrystalle 335; chemische Dynamik 13, 15, 16.
Glendinning (N.) und Edger (A.), Bestimmung des Schwefels in Pyriten 879.
Glutz (L.) und Fischer (E.), Chlor- und Cyanacetone 530.
Göppert (H. R.), Bernstein 1187.
Göfsmann (C. A.), Rübenzuckerfabrikation 1077.
Gonnard (F.), Mesole 1159; Dolerit 1209.
Goodmann (J.), Eiweifs in Fibrin 841.
Goppelsröder (Fr.), atmosphärische Niederschläge 204, 1221; Quellwasser 1228.
Gore (G.), thermoëlektrische Wirkung zwischen Metallen und Flüssigkeiten 131; Fluorschwefel 213; Jodfluor 224; Fluorsilber 342; Lösungsfähigkeit des flüssigen Cyans 357
Gorup-Besanez (E. v.), Nitroglycerinexplosion 403; wilder Wein 816; Glycocholsäuredarstellung 855; Cholalsäure 855; enormer Thongehalt einer Lunge 861; Dolomit 1214; Quellwässer 1225.
Gottlieb (J.), Monochlorcitramalsäure 591.
Graebe (C.), neue Klasse von Alkoholen, Acetylbenzolalkohol 370; vgl. Hübner.
Graebe (C.) und Borgmann (E.), Dimethoxybenzoësäure 622.
Graebe (C.) und Caro (H.), Acridin 721.
Graebe (C.) und Liebermann (C.), Anthracenderivate 487; Anthrachinon gegen Phosphorsuperchlorid 548; Oxyanthrachinon 545; Anthrachinonmono- und -disulfosäure 683.
Gräger (N.), Schmierseifenprüfung 952.
Gräger, Reduction von Chlorsilber 340; Wiederherstellung von Silberlösungen 341; Preifselbeeren 812; Chlorkalkprüfung 889.
Grewingk (C.), Rothkupfererz 1142; Phosphoritsandstein 1219.
Griefs (P.), Jodsalylsäure 608; neues Phenylendiamin 710; aromatische Amidosäuren 751.
Griefsmayer (V.), Stärke und Dextrin gegen Jod und Gerbsäure 789.
Grimaud (G.), condensirte Milch 1069.
Grimaux (E.), Tollylenchlorid 454.
Grimm (F.), secundärer Amylalkohol 419; Acetone gegen Alkalidisulfite 527; Destillationsproducte eines Gemenges von butters. und essigs. Calcium 532; Caprinon 534; Caprinsäure 599.
Groth (P.), krystallographisch-optische Untersuchungen 4; Kobaltglanz 1134; Quarz 1139.
Groth (P.) und Hintze (C.), Blödit (Simonyit) 1181.
Grothe (H.), Druckfarben mit künstlichem Alizarin 1115.
Grothe, Molybdänblau 1107.
Grotowsky, Petroleum 1094.
Groves, vgl. Bolas.
Grüne (W.), Albumin aus Fischeiern 1103.
Grünzweig (C.), Buttersäure verschiedenen Ursprungs 569.
Gruner (L.), Verhalten von Eisen und Eisenoxyden gegen Kohlenoxyd 266; Phosphorit 1172; Phosphoritconcretionen 1219.
Gubler, künstliche Milch 1070.
Günther (N.), Alkaloïdgehalt von Atropa Belladonna und Datura Stramonium 819.
Günther, Gerbstoffbestimmung 955.
Güttler (C.), Arseneisen 1133.
Gunning (J. W.), Nachweis von Blut 970.
Gustavsohn (G.), Phosphoroxychlorid gegen Borchlorid 250; Bildung von Metaphosphorsäurechlorid 253; Borchlorid gegen Schwefel 256; Einwirkung von Schwefel auf Kohlenstofftetrachlorid 259.

Guthe (H.), Gmelinit 1159.
Guthe, Krystallform des Essigpiperidiniumoxydhydrats 787.
Gutzkow (F.), Trennung von Gold und Silber 977; vgl. Brönner.
Guyot (P.), Selenüre 222; Kaliumjodchromat 306; Bestimmung der Flufssäure 890; flüssiges Feuer 1029; Dynamitpatronen 1033.

Haase (A.), Milchproduction 851.
Habermann, vgl. Hlasiwetz.
Hädicke (H.), Verwendbarkeit des Schwefelkohlenstoffs in der Technik 1016.
Hagemann (E.), Propionsäurebildung 554.
Hagenbach (E.), Umsetzung von lebendiger Kraft in Schmelzwärme 62.
Hager (H.), Salpetersäurebestimmung 894; Trennung von Chlor-, Brom- und Jodsilber 890; Phosphorerkennung 896; Nachweis von Kupfer 933; Citronensäureprüfung auf Weinsäure 953; Prüfung von Fruchtsäften 966.
Hagge (R.), Gabbro 1203.
Hahn (F. G.), Strohstoff 1102.
Hahn (H. C.), Magnetkies 1136.
Hamberg (N. P.), Phenol 468.
Hampe (W.), Weichblei 984.
Hankel (W. G.), Topas 1161.
Hansemann (G.), innere Beschaffenheit der Gase 44.
Hartig (Th.), Bau des Stärkemehls 789.
Hartmann (C.), Anilinschwarz 1110.
Harz (C. O.), Milchsäure aus Zucker durch Gährung 560; Gährung 827.
Hasenbach (C. W.), scheinbare Isomere der Untersalpetersäure 237; salpetrige Säure 237; Chlorid, Bromid und Cyanid der Salpetersäure 238.
Hasenclever (R.) und Helbig (W.), Rösten schwefelhaltiger Erze 980.
Hauer (K. v.), Braunkohlenthon 1157; Basalt 1207.
Hautefeuille, vgl. Troost.
Hayes (S. D.), Petroleumnaphta 1092; Quellenuntersuchung 1233.
Heath (J. M.), Thermodynamik 62.
Heintz (E.), Beständigkeit des Strychnins 781; Pepsinpräparate 852.
Heintz (W.), Alkalisilicate 276; Constitution der Diglycolsäure 553; Aethylidenchlor- und Aethylidenjodpropionsäure gegen Kalk 557; Zink-Calciumdoppelsalze der Aethylenmilchsäure 564; Fleischmilchsäure 564; Diäthylidenlactamidsäure 750.
Heintze (L. J.), chlorbroms. Kali gegen Ammoniak 303; Kaliumbromchromat 306.
Helbig, vgl. Hasenclever.
Hell, vgl. Erlenmeyer.
Heller (A.), Barometer 972.
Henneberg (W.), Stoffwechsel 849.
Henry (L.), Glycerinderivate 401; Dichlorhydrin 403; Propylenverbindungen 404; Bildung von Amylendinitrin 420; Chloralalkoholat gegen Phosphorsuperchlorid 512; Monochloride zweibasischer Säuren 546; Glycolsäureäthyläther 553; Glycerinsäureäthyläther 568; Synthese der Oxalursäure 742.
Henwood (W. J.), Erzlagerstätten Cornwall's 1194.
Hermann (R.), Eiscalorimeter 65; Niobium und Ilmenium 287.
Herreshoff (J. B. F.), Chlorkalkprüfung 887.
Herrmann (E.), Spannkraft gesättigter Dämpfe 41.
Herschel (J.), Eiscalorimeter 64.
Herter (P.), Sodalith, Granat 1153; Thulit 1154; Natrolith 1159; Erzlagerstätten Norwegens 1194.
Hesse (O.), Opiumbasen 772; Chinarinden 826, 960.
Hessenberg (F.), Perowskit 1162; Kalkspath 1175; Anhydrit 1179; Gyps 1180.
Heurteau (E.), Petroleum 1189.
Heys (Z.), Benzolhexachlorid 445.
Highton (H.), absolute Temperatur, mechanische Aequivalenz der Wärme 64; neue galvanische Elemente 125.
Hilgard (E. W.), Mississippidelta 1224.
Hilger (A.), Weifsnickelkies 1133; Olivinfels 1203.
Hilger, Inosit 799; Paralbuminvorkommen 842.
Himes, reciproke Flammen 195.
Hind (H. Y.), Golddistricte 1195.
Hintze, vgl. Groth.
Hirsch (J. M.), Glycyrrhicindarstellung 802.

Hirsch, vgl. Plantamour.
Hirschberg (A.), Unschädlichmachung von Kalk im Thon 1041.
Hitchcock (R.), Aufschliefsung des Chromeisensteins 920.
Hittorf, Elektrolyse 134, 136.
Hlasiwetz (H.), Umbelliferon 483; Basicität der Gluconsäure und Lactonsäure 598; Trinkerit 1187.
Hlasiwetz (H.) und Habermann (J.), Proteïnstoffe 836.
Hoch (K.) und Kolbe (H.), Derivate von Chlorkohlenstoffen 395.
Hochstetter (F. v.), Diamantbegleiter 1129; künstliche Vulkane 1194.
Höfer (H.), Mineralvorkommnisse in Kärnthen 1129; Bleiglanz 1136; Wulfenit 1167; Ilsemannit 1167; Plumbocalcit 1176; Bismutit 1177; Linarit 1182; Rosthornit 1187; Melaphyr 1206.
Hoffmann (H.), Fermente 831.
Hofmann (A. W.), Nachweis der Zus. von Phosphorwasserstoffgas 197; Volumverdoppelung bei Umwandl. von $CO_2$ in $CO$ 198; ungeändertes Volum bei Umwandl. von $O_2$ in $CO_2$ 199; Phosphorwasserstoffgas 244; Nichtbildung des Kohlensulfids $CS$ 260; Isodicyansäureäther 361; Benzolreinigung 444; Trennung der Aethylbasen 695; Darstellung von Aethylenbasen 699; Biuret 734; Phosphorwasserstoff gegen Jodäthyl 757; Darstellung der primären und secundären Phosphorbasen 759.
Hofmann (A. W.) und Martius (C. A.), Methylirung im Anilin 706.
Hoppe-Seyler (F.), Brenzcatechinbildung 476; Milchsäure aus Zucker ohne Gährung 561.
Horsford (E. N.), Umwandlung von dreibasisch phosphors. Silber in metaphosphorsaures 254.
Horsin-Déon (P.), Zucker-Kalk 792; Zucker-Kalk-Kohlensäure 792.
Horstmann (A.), Berechnung der Zersetzungswärme 120.
Houston (E. J.), Farbenwechsel durch Erhitzung 146.
Houzeau (E. J.), Bestimmung des Stickstoffgehalts der Düngmittel 891.
How, Winkwerthit 1178; Wasseranalyse 1233.
Howard (D.), Siedepunkt von Flüssigkeitsmischungen 39; neues Alkaloïd der Chinarinde 780.
Hudson (H.), Wärmeaustausch 120.
Hübner (H.) und Graebe (C.), Constitution des Benzols und Ortsbestimmungen aromatischer Verbindungen 430.
Hübner (H.) und Müller (Fr. C. G.), Orthotoluolsulfosäure 669; β-Parabromtoluolsulfosäure 675.
Hübner (H.) und Terry (Nat. M.), α-Bromtoluolsulfosäure und α-Toluolsulfosäure 672.
Hüfner (G.), amidhaltige Körper gegen unterbromigs. Natron 726; Anwendung des unterbromigsauren Natrons zur Analyse 867.
Huizinga, Harnprüfung auf Zucker 967.
Hunt (T. St.), Petroleum 1188; Versteinerungen 1192; Granit 1200.
Hunter (J.), Absorption von Gasen durch Kohle 56.
Huppert (H.), Methylguanidin gegen Monochloressigsäure 700; Morphin 775.
Huppert (H.) und Dogiel (J.), Bildung von Biuret 737.

Igelström (L. J.), Andalusit 1147; Cordierit 1153; Zeolithe 1157.

Jacobi (J.), Entfernung der Phosphorsäure aus den Eisenerzen 990.
Jacobsen (O.), Chlorsubstitutionsproducte des Aethers 385; Chloral gegen Alkohole und gegen Amide 510; Chloralhydrat 512; dreifach gechlortes Chloräthyloxyäthyliden 513, (1); Geraniumöl 803; Delphinfleischflüssigkeit 844; Torf 1089.
Jacobsen (O.) und Emmerling (A.), Synthesen in der Harnsäuregruppe 739.
Jacot (Ad.), Verarbeitung der Kalisalze in Kalusz 1017.
Jaffé (M.), Nachweis und Bestimmung des Indicans insbesondere im Harn 969.
Jagielski (V.), Kumifs 1071.
Jani (W.), Aufarbeitung von Uranrückständen 331; Phosphorsäuretitrirung mittels Uranlösung 908.

Jannasch (P.), Dimethylbenzol 453; Steinkohlentheerölproducte 454; Cumidinsäure 638; Meteoreisen 1241.
Jannasch (P.) und Süssenguth (H.), Dibrompseudocumol 456.
Janfsen (J.), Sonnenspectrum 168.
Jafsnüger (J. N.), Farben aus Kohlen und Torf 1108.
Jazukowitsch (N.), mono-, di- und tri-chlormethylschwefligs. Kalium gegen Aetzkali 659.
Jean (F.), Schwefelnatrium als Löthrohrreagens 862.
Jehn (C.), Euxenit 1167.
Jeremejew (P. v.), Diamantvorkommen 1130; Xanthophyllit 1160.
Jobst (J.), Javanische Chinarinden 825.
Jörgensen (M.), Superjodide der Alkaloïde 767.
Johnson (W. H.), Roheisenerzeugung 1002.
Joule (J. P.), Einwirkung der Kälte auf Eisen 1003.
Juge vgl. Kodl.
Julien (A. A.), neues Mineral 1160.

Kachler (J.), salpeters. Campher 522; Camphoronsäure 644; blaues Chamillenöl 808.
Kämmerer (H.), Sauerstoffverbindungen der Halogene 225; organische Schwefelsäurederivate 654; Benzoschwefelsäure 686; Anwendung des Broms zur Analyse 866.
Karsten (H.), Gasanalyse bei pflanzenphysiologischen Untersuchungen 869.
Kast und Bräuning, Freiberger Hüttenbetrieb 983.
Keiser und Schmidt, Taucherbatterie 129.
Keith (N. S.), Goldamalgamation 975.
Kekulé (A.), „Vorlauf" der Spiritusfabrikation 503.
Kempf (Th.) und Kolbe (H.), Elektrolyse des essigs. Kaliums 549.
Kenngott (A.), Sandbergerit 1137; Magneteisen 1142; Nephrit 1146; Epidot 1153; Diabantachronnyn 1160; Variscit 1173; Silicoborocalcit 1179; Salmiak 1184; Salzhagel 1185; Chlornatriumhydrat 1185.
Kefsler (F.), Phosphorbestimmung im Roheisen, Stahl und Stabeisen 896.
King (W.) und Rowney (T. H.), Ophit 1206.
Kirpitschow (M.), Titrirung des Kupfers im Messing 936.
Klaye (A.) und Deus (A.), Trennung des Nickels vom Kobalt und des Zinks vom Nickel 930.
Klein (C.), Zinkblende 1136; Korund 1141; Chrysoberyll 1143; Apatit 1171; Atacamit 1186.
Klever, Löslichkeit von Medicamenten in Glycerin 398.
Klocke (Fr.), Wachsthum der Krystalle 3.
Knapp (Fr.), Wesen der Hydraulicität von Mörteln 1050.
Knapp (K.), Bestimmung der freien Kohlensäure im Brunnenwasser 873.
Knop (A.), aus Phosphorsalz und Borax krystallisirte Titan- und Zinnverbindungen 318; Pyrochlor 1165.
Kobell (F. v.), Thallium in Zinkblenden 1136; Marcelin 1143; Asbolan 1144; Monzonit 1153; Bismutit 1177; Steinsalz 1184.
Koch (K.), Nachweis von Curarin 961.
Kodl (J.) und Juge (J.), Deckapparat für Zucker 1082.
Köhler (H.) und Schimpf, Phosphor gegen Terpentinöl 242.
Kölle (R.), Dimethyl- und Diäthylprotocatechusäure 620.
König (J.), Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure 907.
Köthe (G.), Einwirkung von Jod auf eine Auflösung von schwefligsaurem Natron 216.
Köttsdorfer, vgl. Schneider (F. C.).
Kohlfürst (L.), Daniell'sche Batterie 129.
Kohn (F.), Eisenmangan zur Stahlfabrikation 995.
Kokscharow (N. v.), Beryll 1155; Weifsbleierz 1175.
Kolbe (H.), Structurformeln 10; Basicität der Schwefelwasserstoffsäure 209; Möglichkeit isomerer Kohlenoxysulfide 264; Constitution der Diglycolsäure und Glycolamidsäuren 558; Constitution von Chlorcitramalsäure und Citramalsäure 593; Verhalten der Citraconsäure gegen Untersalpetersäure 594; Laboratoriumseinrichtungen 971; vgl. Kempf.

Kolbe (H.) und Saytzeff (M.), Wirkung des vom Palladium absorbirten Wasserstoffs 203.
Koller (Th.), Wallnufsrinde 813; Filtrirapparat 973.
Koninck (L. de) und Marquart (P.), Bryonicin = Nitronaphtalin 827.
Koosen (J. H.), Grove'sches Element 130.
Kopp (E.), Paraphenolsulfosäure 681; nasse Verarbeitung schwefelhaltiger Erze 982; Kupfergewinnung 986, 987; Zinnpulverdarst. 988; Panzerplatten 1000; Holzröhren 1102; Unterscheidung der Gespinnstfasern 1103; Indigo 1106; Palatin-Orange, Indulin 1113.
Kosmann (B.), Hypersthen und Brookit 1145.
Kosmann (C.), Verwitterung 1195.
Kosmann, Puddelprocefs 998.
Krämer (G.) und Pinner (A.), „Vorlauf" der Spiritusfabrikation 505; Metaldehyd gegen Ammoniak 507.
Krall, vgl. Claus.
Kraut (K.), Zersetzung des Phosphorchlorürs durch Wasser 245; Einwirkung von Salzen auf Alkohol 383; Milchsäureäthyläther gegen essigs. Zink 568; Essigpiperidinverbindungen 787.
Kraut (K.) und Popp (O.), Natriumamalgam und Kaliumamalgam 333.
Krecke (F. W.), Dissociation wässeriger Eisenchloridlösungen 111.
Kreusler, vgl. Ritthausen.
Kreutz (T.), Trachyte 1207.
Krippendorf, Glasversilberung 1058.
Kriwanek (A.), schwedische Zündhölzer 1034.
Kriwaxin (W.), Aethylen 391; Aethylenbromid gegen Wasser 392; Aceton gegen Chlor 529.
Krötke (C.), Stärkezucker 1076.
Krok (J. M.), Derivate von Luteo- und Roseokobaltiakjodosulfaten 310.
Kühn (G.), Milchproduction 851.
Künzel, vgl. Montefiore-Levy.
Kuhlberg, vgl. Beilstein.
Kundt (A.), anomale Dispersion 155, 156, 157, 158.
Kurbatow (A.), Weihrauch 809.
Kurtz (M.), Weinsäurefabrikation 1086.
Kurz (A.), Barometer 972.
Labarre (V.), Conservirung von Kartoffeln 1075.
Laborde, Erwärmung des Wassers 1007.
Ladenburg (A.), Reductionsproducte des Kieselsäureäthers und deren Derivate 493; Stanntriäthyl 501; Stanntriäthylphenyl 502.
Laire (de), vgl. Girard.
Lallemand (A.), Beleuchtung, Absorption und Fluorescenz 175.
Lamansky (S.), Wärmespectrum des Sonnen- und Kalklichts 120.
Landolt (H.), Amalgam aus substituirten Ammoniumverbindungen 282; Nachweis von Phenol 949.
Lang (V. v.), dynamische Theorie der Gase 46; Einströmung von Gasen 47; anomale Dispersion 157; Guarinit 1160; Leukophan 1161.
Lapeyrère, Weinprüfung 966.
Lasaulx (A. v.), Anfänge der Krystallbildung 1194; Kohlen im Contact mit Basalt 1209; Laven 1210.
Latschinoff, vgl. Engelhardt.
Laur (P.), mexikanische Erzlagerstätten 1195.
Lawes (J. B.) und Gilbert (J. H.), Drainwässer 1061.
Lea (Carey), Photographie 1123; unsichtbare Bilder 1125.
Le Bel, Petroleum 1091.
Le Blanc (F.), Flüssigkeiten für das Bunsen'sche Element 128.
Lebon (G.), Xanthin in Harnsteinen 859.
Lecoq de Boisbaudran, Einfluß der Temperatur auf Strahlenbrechung und Spectren 172; der elektrische Strom zur Erkennung und Bestimmung einiger Metalle 864.
Lee (R. H.), Atomgewichte von Nickel und Kobalt 309.
Leeds (A. R.), Atomgewichtstabellen 11.
Lefort (J.), Nachweis von Blut 969.
Leist (A.), schwefels. Wismuthoxyd 329.
Lemoine (G.), einfache durch Rückbildung begrenzte chemische Umsetzungen 117; Umwandlung der allotropischen Zustände des Phosphors in einander 241.
Lennep (J. Roeters van), Bromsulfobenzoësäure und daraus entstehende Säuren 687.

Leod, vgl. M'Leod.
Leroux (F. P.), anomale Dispersion 154.
Leroux, vgl. Schloer.
Lesley (J. P.), Titaneisen 1168.
Leube (G.), Carbolsäureprüfung 950.
Leuchs (G.), Indigo 1105.
Leutner (W. v.), Vanille 815.
Levallois (J.), Bohnerz 1220.
L'Hote (L.), Bestimmung gasförmiger Explosionsproducte 869, 1033.
Liebe (K. Th.), Beyrichit 1135.
Lieben (A.), Aethyläther 385; Verbindungen von Valeraldehyd mit Kaliumcarbonat 517.
Lieben (A.) und Rossi (A.), Methylalkohol aus Ameisensäure 375; Jodäthyl gegen alkoholische Kalilösung 388; normaler Butylalkohol 411; Reindarstellung der Normalbuttersäure 571; normale Valeriansäure 588; normales Butylamin 698.
Liebermann (C.), Farbstoff aus Dinitroanthrachinon 545; Dinitro- und Diamidoanthrachinon 721; neben Alizarin entstehendes Nebenproduct 1115; Cochenille 1120; vgl. Graebe.
Liebermann (C.) und Chojnacki (C.), Opiansäure gegen Schwefelsäure 637.
Liebermann (C.) und Dorp (W. A. van), Cochenille 1120.
Liebermann (C.) und Kretschmer (O.), Propargyläther 409.
Liebig (J. v.), Seidenraupenkrankheit 817.
Lill (M. v.), Ullmannit 1134.
Limpricht (H.) und Schwanert (H.), Tolanverbindungen 458; isomere Alkohole $\Theta_{14}H_{14}\Theta_2$ 462; Benzoïn 520.
Lincke (R.), Sandstein 1217.
Lindsay, Nordlichtspectrum 169.
Linnemann (E.), Verbesserung der fractionirten Destillation 40; aus salpetrigs. Aminbasen entstehende Alkohole 370; Aethylverbindungen 381; Reindarstellung von Propyl- und Isobutylalkohol 397; Einwirkung von Chlorcalcium auf Glycerin 398; Pinakon gegen Jodwasserstoff 422; Essigsäure 548; Propionsäure 555; Buttersäure 571.
Linnemann (E.) und Zotta (V. v.), Methylalkohol aus Ameisensäure 375; Umwandlung von Trimethylcarbinol in Isobutylalkohol 416; Milchsäure aus Aceton 562.
Lissagaray (H.), Eiweißkrystalle 839.
Lissenko (K.), Diamantvorkommen 1130.
Loebisch (W.), schwefelhaltiger Körper des Harns 853.
Löhr (M.), Pfeilgifte 781.
Lösecke (A. v.), Suppenpilz 812.
Loew (O.), Elektrocapillarwirkungen, Chemosmose 141; Isomere des Amyls 418; Buttersäuregährung 834; Albuminabkömmlinge 840.
Löwe (J.), Bestimmung des Schmelzpunkts organischer Körper 24.
Löwenthal (J.), Transpirationsanalyse 870.
Lommel (E.), Einwirkung des Lichts auf Chlorophyll 186.
Losanitsch (S. M.), Tetranitrodiphenyl 458.
Lossen (W.), Chlorhydrate des Hydroxylamins 693.
Louvel, Aufbewahrung von Getreide 1075.
Luck (E.), Braunsteinprüfung 929; vgl. Fresenius.
Ludwig (E.), Zinkspath 1176; Diabas 1203; Meteoreisen 1248.
Ludwig (H.), Dichtigkeit der Elemente und ihrer Oxyde 57; Classification der Gerüche 870; Mehl 1075.
Lumpe (E.), Meteorit 1238.
Lunge (G.), Chlorkalkprüfung 887; Wiedergewinnung der salpetrigen Säure in Schwefelsäurefabriken 1011; Concentration der Schwefelsäure 1014; Fabrikation von Aetzbaryt und Schwefelbaryum 1018; Zucker aus Melasse 1088.
Luynes (de), Orcin gegen Zinkstaub 480.
Lwow (M.), Versuche zur Darstellung von Quintanen 418.

Macadam (St.), Steinkohlengas 1095.
Märcker (M.), Ammoniakbestimmung vermittelst Magnesia 895; Stoffwechsel 849.
Maisch (J. M.), Morphiumhydrocyanat 774; essigs. Morphin 774; Chinin gegen Jodkalium und Eisenchlorid 780.
Maisch (M.), Leim 857.

Maisch, Caranna 812.
Mallet (J. W.), Meteoreisen 1242.
Mallet, Sauerstoffdarstellung aus Luft 205.
Maly (R.), Kreatinin aus Harn 748; Harnprüfung auf Zucker 968.
Mangon (H.), Apparat zum Erhitzen des Weins 1085.
Mann (C.), Trennung des Chinins vom Chinidin 961.
Marangoni (C.), Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander 18.
Marcet (W.), Blut und Muskelgewebe 851.
Marignac (C.), Dichtigkeit von Salzlösungen 59; Auflösungswärme der Metalloxyde 75.
Markownikoff (W.), Dichlorhydrin in Dichloraceton 403; Pseudoheptylen 424.
Marquart, vgl. Koninck.
Martin (A.), Bittersalzquelle 1229.
Martius, vgl. Hofmann.
Maskelyne (N. St.), Dioptas 1156; Andrewsit 1174; neue Kieselsäuremodification im Breitenbacher Meteorit 1237; Meteorit 1238.
Massey (A. H.), Chlorkalklösung 888.
Matthieu (E.) und Urbain (V.), Blutgase 853.
Maumené (E. J.), Hammerschlag 296; Chlornatrium-Saccharat 795.
Maw (H.), Ofen für Kohlenstaub 1089.
Mayer (A.), alkoholische Gährung und Ernährung des Bierhefepilzes 833.
Mayer (E. L.), Morphinderivate 775.
Mayrhofer (J.), Umwandlung von Arsensäure in Arsenchlorür 256.
Mees (R. A.), Avogadro'sches Gesetz 48.
Meinecke (K.), Bestimmung des Schwefels und Phosphors im Eisen 881.
Meifsner (G.), Copiren auf photographischem Weg 1126.
Melliès, vgl. Filhol.
Melsens, Verhalten von Kaliumjodat im Thierorganismus 851.
Mendelejeff (D.), periodische Gesetzmäfsigkeit der chemischen Elemente 5, 9; Cer 293; Atomgewicht des Indiums und des Urans 312.
Mène (Ch.), Schieferthon 1216.
Menschutkin (N.) und Jermolajew (M.), Chlor- und Jodacetamid 728.
Mercadante (M.), Citronensäure 597.
Mercier (G.), Mennige 1024.
Merget, Diffusion der Quecksilberdämpfe 50; Erzeugung von Bildern durch Quecksilberdämpfe 1127.
Merrick (J. M.), Zersetzung von Nickelsalzen durch den galvanischen Strom 307; Bestimmung und Trennung von Kupfer und Nickel 933; Bestimmung des Goldes in Erzen 943, 944; vgl. Adams.
Merz und Coray (B.), Nitrobenzol gegen Kali 448.
Merz (V.) und Weith (W.), Pentachlorphenol 469; Thioanilin 702; Thiotoluidin 711.
Messel (R.), Sulfomaleïnsäure 655; Strychnin gegen salzs. Aethylenoxyd 782.
Metz (A.), aräometrische Bierprüfung 967.
Meunier (S.), Gesteinsclassification 1193; Meteoriten 1234; Widmanstätten'sche Figuren 1236; schwarze Färbung von Meteoriten 1237; vgl. Scheurer-Kestner.
Meyer (A. H.), Betaïn der Phosphorreihe 766.
Meyer (E. v.), Analyse der in den Steinkohlen enthaltenen Gase 258.
Meyer (Lothar), Avogadro'sches Gesetz 48; Isomorphismus von salpetersaurem Natron und kohlensaurem Kalk 275.
Meyer (O. E.), innere Reibung der Gase 44.
Meyer (V.), Orthotoluidinderivate 712; vgl. Ascher.
Meyer (V.) und Dulk (L.), Chloral 508.
Meyer (V.) und Stüber (O.), flüssiges Dibrombenzol 446; Dibromanilin 708; Benzamid gegen Salpetrigsäureäthyläther 746.
Meyn (L.), Kalkspath 1175.
Michaelis (A.), Einwirkung von Phosphorchlorür auf Chloride und Anhydride 247; Phosphorsulfobromid 253; vgl. Geuther.
Miller (J.), Opiumprüfung 957.
Mills (E. J.), Atomtheorie 11; Nitrirung des Chloroforms 377.
Mills (J. E.), Manganerze 1143.

Mirus (R.), Verunreinigung durch Schwefelantimon 326.
Mizerski (K.), Hexahydrophtalsäure 636.
M'Leod (H.), Isomere des Amyls 418.
Möhl (H.), Dolerit, Tachylyt 1209.
Moffat (R. C.), Nachweis von Alaun im Mehl und Brod 919.
Mohr (Fr.), Natur des Hydratwassers 12; Affinität 12; Avogadro'sches Gesetz 49; specifische Wärme der Gase 65; Wärmeleitung in Gasen 68; Wärmewirkungen des Wassers bei Lösungen 71; brechende Kraft der Gase 158; metallische Natur des Wasserstoffs 202.
Moigno (Abbé), Saccharimetrie 1083.
Moissenet (L.), Thon 1157.
Moissenet, tellurisches Eisen 1182.
Mollins (J. de), Eisensäure 299.
Moncel (Th. du), Einfluſs der Gröſse der Elektrodenplatten 125.
Mond (L.), Schwefel aus den Sodarückständen 1015.
Montefiore-Levy (G.), und Künzel (C.), Phosphorbronze 988.
Moore (G. E.), Elektrolyse der Cyanessigsäure 552.
Morkownikoff, vgl. Markownikoff.
Morris (W.), Verfälschung von Nahrungsmitteln 1076.
Morton (H.), Fluorescenz 177.
Moschini (L.), Olivenöl gegen Sonnenlicht 185.
Mousson (Alb.), Theorie der Capillarerscheinungen 17.
Moutier (J.), Lösungswärme der Gase 67; Berechnung der Zersetzungswärme 120.
Muck (F.), Bildung von Trithionsäure 221; Trennung der Molybdänsäure von Phosphorsäure 942.
Müller (Alex.), Wolkenlicht für Chromometrie 870; Verbrennungsofen 974.
Müller (Armand), Conservirung von Holz 1101; Anilinschwarz 1110; Werthbestimmung der Anilinfarbstoffe 1112; Türkisch-Rothfärberei 1117.
Müller (C.), Chloralhydratprüfung 949.
Müller (F. C. G.), Erhitzen des Quecksilbers durch den galv. Strom 199; Condensation von Ammoniak 200; vgl. Hübner.
Müller (J.), Spectralscale 160.
Müller (J. J.), spectroskopische Unters. grüner Blätter 178.
Müller (M.), Schwefeläthyle 390.
Müller (O.), Mandelsäure 636; Sulfanilsäure 667.
Müller (W.), Abschwächung der chemischen Kraft durch Beimengungen 12; Einwirkung von Wasserdampf und Wasserstoff und von Kohlenoxyd auf Eisen, Eisenoxyduloxyd und Eisenoxyd 294; Goldrubinglas 1055.
Münder (G.) und Tollens (B.), Allylalkoholchlorür in Dichlorhydrin 408.
Muir (M. Pattison), Antimonglanz 1135.
Mulder (E.), Allantoïn und Derivate 743.
Mulder (E.) und Embden (C. E. van), elektrochem. Experimente 199.
Munroe (C. E.), Thonfilter 865; Phosphorsäurebestimmung 906.
Myers (J.), Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases 208; Arsengehalt des Schwefelwasserstoffs 209.

Nahapetian (A.), Triäthylcarbinol 423.
Narr (F.), Erkaltung und Wärmeleitung in Gasen 67.
Naumann (A.), Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper 38; Avogadro'sches Gesetz 47, 48; Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums 115; Zeitdauer der Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums 116; Berechnung der Zersetzungswärme 120.
Nenki (M.), Harnsäuregruppe 741.
Neubauer (C.), Phosphorerkennung 896; Gerbsäurebestimmung 954; vgl. Fresenius.
Neumann (Ph.), explosive Körper 1034.
Newbery (C.), Serpentin 1156; Herschelit, Phillipsit 1159; Epidotfels 1202.
Nicholson (E.), Bestimmung stickstoffhaltiger Substanzen im Wasser 877.
Niedzwiedzki (J.), mineralogische Topographie Oesterreichs 1129; krystallisirter Sandstein 1175; Trinkerit 1187; vulkanische Gesteine 1207.

Nilsson (L. F.), Sulfide des Arsens 254.
Nordenskiöld (A. E.), Meteoreisen 1238.
Nordström (Th.), Doppelsalze des Schwefelcyanquecksilbers 363; Graphit 1130.
Nowak (J.), Stickstoffgehalt des Fleisches 847; Stickstoffbestimmung mit Natronkalk 944.

Odling (W.), Phlogiston und Energie 61; Chlorfabrikation 1009.
Oechsle (Chr.), Control-Metallthermometer 972.
Oppenheim (A.), Trichlorallyl gegen Chlor 406; Jodallylquecksilber 406.
Oudemans (A. C. jun.), Emanationen 1220.
Oudry, Metallüberzüge 1006.

Paalzow, Ausdehnung von Metallen 61.
Packard, vgl. Birnbaum 281.
Papillon (F.), Giftigkeit der Elemente 171.
Parker (J. Sp.), Manganbestimmung 928; Bessemerflamme 999.
Parnell (E. W.), Fällung der phosphors. Ammoniak-Magnesia 909.
Parry (J.), Roheisenerzeugung 997.
Pasteur, Gährung 829, 830.
Paterno (E.), Chlorbromkohlenstoffe 259; Phenol und Anisol gegen Benzylchlorid und Zink 468; Chloral gegen Chlorbromphosphor 512.
Paterno (E.) und Pisati, Aethylidenbromid 393; Dichloraldehyd gegen Phosphorsuperchlorid 507.
Pattinson (J.), Eisenspath 1176.
Paul, Blödit 1181.
Peckolt (Th.), Persea gratissima 814.
Peligot (E.), Salze im Boden 1067.
Pelouze, Sorbit 798.
Pelsin, Berechnung der Zersetzungswärme 120.
Perceval, Aluminit 1183.
Perkin (W. H.), Anthracen 487; Dichloranthracen 488; Dichlor- und Dibromanthracendisulfosäure 680.
Pernod, Krappfärberei 1116.
Petersen (K.), Einfluſs des Mergels auf den Ackerboden 1065.
Petersen (Th.), Constitution des Alizarins und Naphtazarins 489; Pyromorphit 1170; Staffelit 1172; Coeruleolactin, Variscit 1173; vgl. Böttger.
Petit (A.), Farbstoff aus Eserin 788; neue Gährungstheorie 832.
Pettenkofer (M. v.), Trinkwasser 871.
Pfaff (Fr.), Wirkung des Drucks auf chemische und physikalische Vorgänge 16; Wasser und Chlornatrium in Gesteinen 1193.
Pfannkuch (Fr.), Cyanoform 376; Sulfoform 376; Bildungsweise von Kohlenwasserstoffen 434.
Pfaundler (L.), Grundgleichung der dynamischen Gastheorie 43; Energiedifferenz des Natriumphosphats bei verschiedenem Gehalte an Krystallwasser 118.
Pfeffer (W.) und Sachs (J.), Kohlensäurezerlegung in grünen Blättern durch verschiedenfarbige Strahlen 186.
Pfeiffer (E.), Darstellung von Kohlensäure 268.
Pflücker (y Rico), Wolfram 1170.
Pfundheller (C. L.), Amaranthfärben von Wolle 1109.
Philipps (J.), Sauerstoff aus Luft 1006.
Phillips (A.), Schiefer 1197.
Phipson (T. L.), Wallnuſshülse, Regianin und Regiansäure 818; Gold 1131; Schiefer 1197.
Pichler (A.), Tiroler Mineralvorkommnisse 1129; Zirlit 1144; Sericit 1160; Dolomit 1176; Pseudomorphosen 1190; tiroler Gesteine 1194.
Pierre (H. Sainte-), Zersetzung des sauren schwefligsauren Kali's 275.
Pierre (J.), Chlorsilber 340; Alkoholgährung 832.
Pierre (J.) und Puchot (E.), Destillation einander nicht lösender Flüssigkeiten 39; spec. Volum und Ausdehnung von Flüssigkeiten 60; Gährungsalkohole und Derivate 371; Acetylaldehyd gegen Aethylalkohol 505.
Pile (W. H.), Beaumé's Hydrometer 60.
Pincus, Ozonbildung 207.
Pinner (A.), Acetaldehyd gegen Chlor 506; Verbindung von Aldehyd und Sulfaldehyd 506; vgl. Krämer.
Pisati, vgl. Paterno.
Plantamour und Hirsch, Ausdehnung von Metallen 61.
Pollacci (E.), Mangan im Blut, in der Milch, im Ei 852.

Ponomareff, Acetyljodid gegen Silber und Kupfer 547.
Popoff (A.), Oxydation der Acetone 523; Isobuttersäureoxydation 572.
Popp (O.), Drehung der Polarisationsebene durch Ricinusöl 192; Acacia nilotica und Hibiscus esculentus 815; Fledermausexeremente 860; vgl. Kraut.
Pošepný (F.), Glammgesteine Siebenbürgens 1195; Salzsoolen und Steinsalz 1230.
Potter (W. B.), Eisenspath 1176.
Pratesi (L.), phenolsulfos. Anilin 682.
Preufsner, Koprolithe 1191.
Prevost (E. W.), Monochloressigsäure- und Amidoessigsäurephenol 476.
Preyer (W.), quantitative Bestimmung von Farbstoffen durch Lichtabsorption 190.
Prianichnikow (J.), Dimethylpseudopropylcarbinol 421.
Priwoznik (E.), Leclanché'sche Kette 129; Bildung von Chlorzinkammon 312; Mühlgold 976.
Procter (W.), Opium 771, 957.
Procter, elektrische Gesetze 126 (3).
Prölfs (O.), Granulit 1200.
Puller (R. E. O.), Arsenbestimmung 910.
Pumpelly (R.), Kupfer 1181; Pseudomorphosen 1190.
Puscher (C.), Lüsterfarben und schwarzer Ueberzug auf Metallen 1004.

Quenstedt (F. A.), Meteoriten 1236.
Quincke (G.), Theorie der Elektrolyse und der Elektricitätsleitung in Flüssigkeiten 182.

Raab (L.), Verbreitung von Baryum und Mangan 1129; Chromeisen 1143; Stilbit 1159.
Rammelsberg (C.), kohlensaurer Kalk 276; Amblystegit 1145; Chabasit 1159; Tantalate und Niobate 1163; Tapiolith 1164; Pyrochlor 1165; Yttrotantalit u. s. w., Euxenit 1165; Wöhlerit 1167; Meteorit 1237; Meteoreisen 1239.
Rankine (J. M.), Thermodynamik 62.
Raoult (E. M.), Umwandlung von Rohrzucker in Traubenzucker durch Licht 795.
Raoult, Condensation des Wasserstoffs auf Nickel und Palladium 208.
Rath (G. vom), Eisenkies 1135; Zinnstein 1141; Wollastonit 1144; Augit 1145; Diallag 1145; Amblystegit 1145; Monticellit 1146; Gadolinit 1146; Kalknatronfeldspathe 1149; Orthoklase 1150; Albit 1151; Ersbyit 1152; Babingtonit 1154; Liëvrit 1155; Allophan 1157; Humit 1161; Kalkspath 1175; Blödit 1182; Leucit 1212.
Rauwenhoff, vgl. Gerland.
Rayet, Sonnenspectrum 168.
Recknagel (G.), Theorie der Gase, physikalisches Verhalten der Kohlensäure 48.
Redwood (B.), Petroleum 1094.
Regnault (V.), Dampfspannung des Quecksilbers 50; Wärmewirkungen bei Ausdehnung und Zusammendrückung von Gasen 66; Verdampfungswärme sehr flüchtiger Flüssigkeiten 66; Manometer 972
Reichardt (E.), Blut und Harn bei Leukämie 853; Härtebestimmung des Wassers 875, 877; Nachweis der Salpetersäure 893; Destillationsvorrichtung 973; Blödit 1182.
Reiche (A.), Natriumzünder 1035.
Reichenbach (E.), Maulbeerblätter 817.
Reichert (E.), Thermoregulator 65.
Reim (Fr.), Hämatoxylin 484.
Reimann (M.), Beizen der Baumwolle 1104; Indigo 1105.
Remsen (J.), Toluolsulfosäuren gegen Oxydation 668; Sulfobenzoësäuren und Sulfooxybenzoësäure 686; Sulfosalicylsäuren 692; vgl. Fittig.
Renard (A.), Olivenölprüfung 967.
Reusch (E.), Bezeichnung der Hemiedrie durch stereographische Projection 1.
Reufs (R. v), Aragonit 1175.
Reveil (P. O.), Opium 824.
Reverdin (Fr.), Alizarin 489; künstliches Alizarin, Purpurin 1116.
Reynolds (J. E.), Acetone gegen Quecksilberoxyd 527; Sulfoharnstoff gegen Aldehyd 738.

Reynolds, Harmotom 1159.
Rheineck (H.), Krystallwassergehalt einiger schwefelsaurer Eisenoxydul-doppelsalze 299; Gährung 833; volumetrische Bestimmung des Eisens und Ferrocyans 924; Trennung des Eisenoxyds vom Uranoxyd und Phosphorsäurebestimmung mittels Uran 941; Colorimeter, Lactometer 1107.
Richter (O.), Typo-Nucleus-Theorie 12.
Richter (R.), Porphyroïde 1199.
Richter (V. v.), Aether der salpetrigen Säure 375; Constitution von Benzolderivaten 430; Parabromnitrobenzol 447; Jodanisol 475; Metabrombenzoësäure 607; Metajodbenzoësäure 608.
Richter, Zinkblende 1136.
Richters (E.), Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure 907; Verhüttung der Röstrückstände der Schwefelkiese 991.
Richthofen (F. v.), chinesischer Porcellanthon 1040.
Rieckher, Umwandlung von Arsensulfür in -chlorür 255.
Riley (E.), Roheisen 1002.
Rinne (A.) und Tollens (B.), Oxydation des Allylalkohols 408.
Rising, Atacamit 1186.
Ritter (E.), Eiweifsstoffe in Harnstoff 842.
Ritthausen (H.) und Kreusler (U.), Asparagin und Glutaminsäure 737; Leucin 749; Stickstoffbestimmung mit Natronkalk 944.
Rive (A. de la) und Sarasin (E.), Wirkungen des Magnetismus auf die elektrischen Entladungen 144.
Robert (J.), Diffusionsapparat zur Zuckergewinnung 1078.
Römer (P.), Diazoverbindungen gegen schwefligs. Alkalien 722; Strychnin gegen Monochloressigsäure 783.
Roger (E.), Theorie der Capillarerscheinungen 18.
Roscoe (E.), Bestimmung löslicher Vanadate 942.
Roscoe (H. E.) und Thorpe (T. E)., Gesammtintensität des Tageslichts während einer Sonnenfinsternifs 179. Roscoe, neues galvanisches Element 127 (2); Bessemerflamme 997.
Rose (G.), Isomorphismus von salpetersaurem Natron und kohlensaurem Kalk 276; Kalkspath 1175; Anhydrit 1179.
Rose (H.), Nitrobenzolsulfosäure 666; Nitromesitylensulfosäure 677.
Rosenbusch (H.), Quarz 1140; Marit 1190; mikroskopische Schliffe 1194.
Rosengarten (F.) und Strecker (A.), Caffeïdin gegen Baryumhydrat 786.
Rosenstiehl (A.), Indigo 756.
Rofshirt (H.), Cholalsäure gegen Aetzkali 856.
Rossi, vgl. Lieben.
Rossum (A. J. van), Cimbex-Larven 859.
Rost (A.), Eiweifsumsatz 849.
Roth (J.), Metamorphismus 1195.
Rother (P.), Naphtylaminderivate 717.
Rowney, vgl. King.
Rube, Granulit 1200.
Rudel, Färben von Papier mit Anilinfarben 1111.
Rudnew (W.), Dinitroaniline 708.
Rüdorff (Fr.), Gefrieren von Salzlösungen 32.
Rummler (O.), Kalkstein 1212.
Rump (Ch.), Kupfergehalt des Eisens 1002.
Rumpf (J.), Bergkrystall, Rauchtopas 1138; Rutil 1141; Vivianit 1172; Lasurstein 1162.

Saame, vgl. Faust.
Sabanajew (A.), Antimonoxychlorür 826.
Sacc, Gerbsäure 630; trocknende Oele 1100.
Sachs, vgl. Pfeffer.
Sachfse (R.), Milchzuckeranilid 797.
Sadtler (S. P.), Iridiumäthylenverbindungen 355.
Saigey, Wärmeleitung in geschichteten Flüssigkeiten 69.
Sajóhelyi (F.) und Ballo (M.), Erstarrung von Chloroform und von Jodäthyl 377.
Salet (G.), spectroskopische Untersuchungen 165.
Salkowski (H.), Amidoderivate durch Ammoniak 747.
Salkowsky, Harnanalyse 969.
Sandberger (F.), Weifsnickelkies 1133; Lithionglimmer 1155; Eklogit 1202; Olivinfels 1203; Tachylyt 1210.

Sarnow (C.), Monochlorcrotonsäure 573.
Saytzeff (A.), Bildung von Butylglycol 417.
Schacht (C.), Bestimmung des Alkaloïdgehalts der Chinarinden 961.
Schäfeler (S. P.), Fällung des Schwefelantimons 940.
Schäfer, Thiercellulose 789; Chondrigen 857.
Schäffer (L.), Bromal 513; Di- und Tribromessigsäure 550.
Schär (E.), Cyanin 755.
Schaffner (M.), Thalliumdarstellung 987.
Scharff (F.), Gyps 1180.
Scheerer (Th.), Trennung der Magnesia von den Alkalien 918; Zinnanalyse 937.
Scheermesser (Fr.), Absorption von Gasen durch Erdbestandtheile 1059.
Scheffer (E.), Pepsinpräparate 852.
Schering (E.), Schwefelcadmium 1026.
Schertel (A.), brüchiges Silber 335; vgl. Carstanjen.
Scheurer-Kestner (A.), Wasserglas aus Gaize 1017.
Scheurer-Kestner (A.) und Meunier (Ch.), Verbrennungswärme von Kohlen 1087.
Schiele (L.), Nitrosodiäthylin 695.
Schiele (S.), Sauerstoff aus Luft 1006.
Schiele, Benzoësäureäther gegen Natriumäthylat 601.
Schiff (H.), quantitative Spectralanalytische Methode 190; Salicylsäure gegen Phosphoroxychlorid 613; Gerbsäure 627; Coniinsynthese 771; Anilide von Kohlehydraten 798; Aesculin 801; Reaction auf freie Phenole in aromatischen stickstofffreien Verbindungen 951; volumetrische Bestimmung des typischen Wasserstoffs in Ammoniakbasen 956.
Schinz (C.), Roheisendarstellung 989; Verbrennungswärme von Kohlen 1088.
Schloer und Leroux, Eisenmennig 1026.
Schlösing (Th.), Trennung von Kali und Natron 916; Bodenuntersuchung 1061.
Schmid (E. E.), Desmin; Mesolith 1158; Whewellit 1186; Sandstein 1217; weifser Boden 1218.
Schmidt (C.), eſsbare Erde 1074; Glimmer 1155; Dolomit 1215; Meer-, See- und Flufswasser 1222.
Schmidt, vgl. Keiser.
Schmulewitsch (G.), Einfluſs der Wärme auf die Elasticität des Kautschuks 23.
Schneider (F. C.) und Köttsdorfer (J.), Heilquellwasser 1230.
Schneider (O.), Entstehung des todten Meeres 1224.
Schneider (W.), Dinitrophenole 475.
Schönn (L.), Passivität 124; Cylinderlinsen 149; Blattgrün und Blumenblau 177.
Schorlemmer (C.), normale Paraffine 366; vgl. Dale.
Schott (Fr.), Scott's Cement 1042; Portlandcement 1048.
Schott (O.), Zinktitrirung 931.
Schrauf (A.), Krystallographie 1128; Silberglanz 1136; Silberkies 1136; Rothkupfererz 1141; Apophyllit 1156; Sphen 1160; Axinit 1161; Wulfenit 1167; Eosit 1167; Descloizit, Vanadinit, Dechenit 1168; Apatit 1170, 1171; Kupferlasur 1177; Schwerspath 1179; Gyps 1180; Caledonit und Linarit 1182; Pyrrhit 1189; Azorit 1189.
Schreder (J.), Trinitroresorcin 478.
Schreiner (Ph.), Melolonthin 858.
Schröder (Ad.), Acetaldehydammonium 506; Valeraldehyd 514.
Schrötter (A. R. v.), Verhalten des Diamants in der Hitze 256; Kohlensäurebestimmung im Leuchtgas 914; Manganlegirungen 1004.
Schroff (C. v.), wirksame Bestandtheile der Aconitarten 785.
Schürmann (E.), Ammoniakbestimmungen im Fluſs- und Brunnenwasser 876.
Schultze (B.), Boracit 1178.
Schultze (W.), Bestimmung des spec. Gewichts von Kartoffeln 1075; secundäre Extractbildung in gährenden Maischen 1084.
Schultz-Sellack (C.), Wirkung des Lichts auf Silberhaloïdsalze 181, 182; Färbung trüber Medien durch die sogenannte farbige Photographie 183; Farben- und Durchsichtigkeitsänderung des Jodsilbers 184; Anwendung von Eiweifs- und Tanninschichten in der Photographie 184; Salze der Doppel-

schwefelsäure 217; Borsäure gegen Schwefelsäureanhydrid 256; schwefels. Antimonoxyd 328; schwefels. Wismuthoxyd 329; schwefels. Uranyl 332; schwefels. Molybdän 333; Sensibilisatoren 1124; unsichtbare Bilder 1124.
Schulze (Fr.), Benzol gegen Schwefel 445; Mellithsäure 649.
Schulze (L.), Stoffwechsel 849.
Schulze (P.), Einwirkung der schwefligen Säure auf Zuckersäfte 1082.
Schunck (E.), Anthraflavinsäure 490.
Schuttleworth (E. B.), Darstellung von Phosphorsäure 254.
Schwackhöfer (F.), Phosphorit 1171; Thonschiefer 1197.
Schwan, doppelt-chromsaures Kali gegen Licht 202.
Schwanert, vgl. Limpricht.
Schwarzer (A.), Titrirung des Eisenoxyds mittelst Jodkalium 923.
Schweitzer (P.), Einwirkung von schwefliger Säure auf Metalle 214; Sandstein 1216.
Seegen (J.), Stickstoffausscheidung 848; Stoffumsatz beim Hungern 850; Harnprüfung auf Zucker 968.
Seely (C. A.), Farbe der Metalle 145; Löslichkeit der Alkalimetalle in Ammoniak 231.
Sellmeier (W.), anomale Dispersion 160.
Senft (F.), Einwirkung von Humussubstanzen 1193.
Senhofer, vgl. Barth.
Sennhofer, Sericit 1160.
Sertoli, schwefelhaltiger Körper des Harns 853.
Sestini (F.), Absorptionsvermögen des rothen Phosphors 201; Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Wasser 262; Verhalten desselben gegen Kalkhydrat 262; propions. Ammoniak und Propionsäureäthyläther 557; Propionamid und -anilid 730.
Seward (H.), Bleizuckerprüfung 952.
Sharples (S. P.), Flüssigkeiten für neue Elemente 127; Knochen 1191; Tiefseeschlamm 1222.
Shaw (J.), Diamantvorkommen 1129.
Shepard (C. W.), Meteoriten 1241.
Shermann (J. E.), Stahlbereitung 999.
Siegwart (E.), Glasätzung 1059.
Siemssen, vgl. Field.
Siewert, Quellwasser 1228.
Silliman (B.), Petroleumgas 1095.
Silliman (J. M.), Bessemerflamme 998.
Silliman (W.), Petroleum 1092.
Silva, vgl. Crafts; vgl. Friedel.
Silvestri (O.), vulkanische Efflorescenzen 1221.
Simon (Th.) und Wibel (F.), Fleischmilchsäure im Harn 853.
Simony (A.), Kieserit 1180; Steinsalz 1184.
Simpson (G. Wharton), Pyroxylin, Xylonit 1029; Verstärkung von Kohlebildern 1126; Lichtempfindlichkeit des Kautschuks 1126.
Sirks (J. L.), Brechung und Dispersion des Selens 151.
Skey (W.), Spannungsreihe von Schwefelmetallen 122, einiger Metalle in Schwefelalkalien 123; Verhalten der Schwefelmetalle als negative Pole 123; Amalgamation des Goldes 344; Reduction des Goldes 344; Coprosma grandifolia 825.
Smith (H. A.), Arsen in Pyriten 254; Arsengehalt der Producte von Sodafabriken 1014.
Smith (J. D.) und Teschemacher, Bestimmung des Schwefels in Pyriten 878.
Smith (J. Lawrence), Alkalibestimmung in Silicaten 914; fabrikmäßige Gewinnung einiger Metalloïde 1010; Schwefelsäurefabrikation 1010; Kaliumcarbonat aus Wollschweiß, Kryolithindustrie 1017; Stearinfabrikation 1073; Steinkohlengas 1096; Meteoriten 1242, 1244.
Smith (Watson), Isodinaphtyl 487.
Smith (W.), trockne Destillation von Holz 1090.
Smyth (J.), Chlorkalkprüfung 888.
Snelus (G. J.), Gase beim Bessemerprocefs 996.
Sonne, Umkehrung der Spectrallinien 174, (1).
Soret (J. L.), anomale Dispersion 159; vergleichende Spectraluntersuchungen 172; Umkehrung der Natriumlinie 173.
Sorokin (W.), Chlorjodpropylen 405; Jodallyl 408; jodwasserstoffs. Allylen 409.
Souchay (Aug.), Kalkbestimmung 918.

Spence (P.), Einwirkung der Kälte auf Eisen 1003.
Spiller (J.), Gefäfse für Silberlösungen 1122; Zerstörung von Photographieen 1123.
Spirgatis (H.), Erdharz 810, 1188.
Springmühl (F.), elektrische Regulatoren 972; Natriumzünder 1035; Jodgrün 1109; Färben von Papier u. s. w. mit Anilinfarben 1111.
Squibl (E. R.), Natriumdicarbonat 275.
Stache (G.), Eruptivgesteine 1207.
Städel (W.), Aethylchlorid gegen Chlor 388.
Stamkart (F. J.), Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten 58.
Stammer (C.), Kohlensäurebestimmung im Saturationsgase der Zuckerfabriken 914; Zuckerbestimmung 965; Zuckergewinnung 1078; Entkalkung von Zuckersäften durch Knochenkohle 1081.
Stark (J. F.), Pferdedarmsteine 860.
Stas, Chlorsilber 339.
Stefan (J.), Diffusion von Gasgemengen 51; Einflufs der Wärme auf die Lichtbrechung 149.
Stein (W.), Theorie der Körperfarben 144; Schwefelbestimmung im Thonerdeultramarin 884; Opiumprüfung 957; Erkennung von Farbstoffen 967; Constitution des Ultramarins 1020; Kobaltblau 1022.
Steinbrück, Quellwasser 1228.
Stelzner (A.), Quarz 1138; Magneteisen und Titaneisen 1142; Labrador 1152; Granulit 1200; Hypersthenfels 1202.
Stenford (E. C. C.), Jodgewinnung 1009.
Stenhouse (J.), Resorcin, Trinitroresorcin 477; Chlororcine 480; Trinitroorcin 481; β-Pyroschleimsäure 594; Triamidoorcin und Amidodiimidoorcin 716.
Stiafsny (A.), Verbrennung des Phosphors neben doppelt-chromsaurem Kali 241; Alaun in Rhombendodekaëdern 286; Anilin gegen Phosphor 704.
Sticht (J. C.), Weinstein 573.
Stillwell (C. M.), Orchideenasche 812.
Stillwell, fette Oele 1097.
Stingl (J.), Weichmachen des Dampfkesselspeisewassers 1007; Schlamm aus Opalgruben 1183; Quarzporphyr 1202; Quellenabsätze 1229.
Stoddart (J. E.), Aufschliefsung des Chromeisensteins 920; Concentration der Schwefelsäure 1010.
Stohmann, Eiweifsumsatz 849.
Stokvis (B. J.), Erstarrung von Aether und von Chloroform 377.
Stolba (F.), Vernickeln von Metallen 1005.
Stoney (G. J.) und Reynolds (J. E.), Schwingungszahlen der Spectrallinien 171.
Strecker (A.), Constitution der Azo- und Diazoverbindungen 721, 723; vgl. Rosengarten.
Streng (A.), Tridymit 1140; Feldspathe 1148; Orthoklas, Albit 1150.
Strombeck (A. v.), Asphalt 1188.
Strüver (J.), Magneteisen 1142; Apatit 1170; Schwerspath 1179; Eisenspath 1190; Paragenesis der Mineralien 1192.
Stüber (O.), Tribrombenzol 447; Tribromanilin 708; vgl. Meyer (V.).
Süssenguth, vgl. Jannasch.
Svenssen (N.), Kupfersulfite 315; Doppelsulfite des Silbers 344.

Talbutt (J. H.), Fällung und Bestimmung von Zink und Mangan 928; Trennung des Zinnoxyds von Wolframsäure 938.
Tamm (H.), Chromeisensteinanalyse 922; Zinkbestimmung 931; Kupferbestimmung 933; Antimonbestimmung 939.
Tatlock (R. R), Fehlerquellen bei der Maafsanalyse 868.
Teclu (N.), Oligoklas 1151.
Tellier (Ch.), Reis zum Brodbacken 1076.
Terry, vgl. Hübner.
Teschemacher, vgl. Smith (J. D.).
Tessié du Mothay (C. M.), Rösten schwefelhaltiger Erze 980; Reinigung von Schwarzkupfer 986.
Thenard (P.), trocknende Oele 1100.
Thomlinson (Ch.), Verhalten übersättigter Lösungen an der Luft 36.
Thomsen (J.), Avogadro'sches Gesetz 47, 48; Verbindungswärme von Wasserstoff mit Chlor, mit Sauerstoff, mit Stickstoff 71; Zersetzungswärme

des Chlorstickstoffs 72; Ungenauigkeit des Quecksilbercalorimeters 73; thermochemische Untersuchung der Neutralisation der Basen 99; Basicität der Schwefelwasserstoffsäure 209.
Thomson (G.), Eisenmanganlegirungen 996.
Thomson (J.), Sieden und Condensiren 39.
Thomson (W.), Dampfgleichgewicht an Flüssigkeitsoberflächen 21; Daniell'sche Batterie 129.
Thorey (E.), Thonerdesalze 285; Trennung des Chinins vom Chinidin 961.
Thorpe (T. E.), Dampfdichtebestimmung 57; Phosphorsulfochlorid 253; vgl. Roscoe.
Thorpe (T. E.) und Young (J.), Paraffin 426.
Thorpel, vgl. Dalziel.
Tichborne (Ch. R. C.), Dissociation gelöster Verbindungen 114.
Tilden (W. A.), Natal-Aloë 811.
Tissandier (G.), Analyse verschiedener Producte 870.
Toczynski (F.), Beryllerde 287; Cyanverbindungen des Berylliums 359; Berylliumtartrate 578.
Tollens (B.), Acrylsäure aus Allylalkohol 568; Bestimmung der Haloïde 944; vgl. Rinne; vgl. Münder.
Tothergill (M.), Digitalin 785.
Tournaire, bituminöse Schiefer 1199.
Towle, Metallüberzüge 1005.
Trapp (J.), Arsenbestimmung 912.
Trecul (A.), Fermente 830.
Treutler (Cl.), Salze im Boden 1066.
Tribe (A.), vgl. Gladstone.
Troost (L.) und Hautefeuil'le (P.), Wärmeerscheinungen bei Einführung von Untersalpetersäure und von Salpetersäure in organische Verbindungen 81; vergleichende Spectraluntersuchungen 169; scheinbare Verflüchtigung des Siliciums 268; Siliciumchloride und -fluoride 270; Siliciumoxychloride 273; Oxychloride von Zirkon und Titan 293.
Tschermak (G.), Isomorphie im triklinen Krystallsystem 2; Aufgaben der Mineralchemie 1128; Kupferkies 1137; Eisenglanz 1141; Augit, Hornblende 1144; Aspidolith 1156; Hydromagnesit 1178; Kieserit 1180; Kainit 1183; Bernstein 1187; Fumarolen 1220; Meteorit 1238; Meteoreisen 1243.
Tuchschmid, Nitroproducte des Anthracens 488; Paraphenolsulfosäure 681; Bestimmung des Natriumhydrats neben Natriumcarbonat 917; Weinprüfung 967.
Tuchschmidt (C.) und Follenius (O.), Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Alkohol 263; Alkoholometrie 947.
Tüngel, vgl. Wibel.
Tünner (P.), Entfernung des Phosphors aus dem Roheisen 990.
Tyndall (J.), Staub und Rauch 176.

Ulex, Schwefel im Leuchtgas 207.
Uloth, Darstellung von Quecksilberchlorür 335; Nauheimer Quelle 1226.
Ulrich (G. H. S.), Epidotfels 1202.
Unger (B.), Aequivalentgewicht des Antimons, Crocus Antimonii, Schlippe'sches Salz 325; Antimonbestimmung 940.
Urbain, vgl. Matthieu.
Urech (F.), Diacetoncyanhydrin 530.

Valson (C. A.), Contraction beim Lösen von Salzen 36; Dichtigkeit von Salzlösungen 58; vgl. Favre.
Versmann (F.), Chloralhydratprüfung 948.
Vierordt (K.), quantitative Bestimmung von Farbstoffen durch Lichtabsorption 189, 190.
Villari (E.), Elasticität des Kautschuks 21; Wärmeentwickelung beim Ausziehen des Kautschuks 23.
Vincent (C. W.), Oel für Firnisse 1099.
Violette (H.), Salpeter und Natriumacetat 1028.
Vital, Petroleum 1189.
Vivenot (F. v.), Syenit 1200.
Vivien (A.), Syrupanalyse 966; Knochenkohle in Zuckerfabriken 1082.
Völcker, Drainwässer 1060.
Vogel (A.), Reduction des Chlorsilbers durch Wasserstoff 200; Farbenveränderung des Jodsilbers 200; Einwirkung der Schwefelsäure auf Amylon 201; Schwefel im Leuchtgas 206; alkalische Reaction des Silberoxyds 338; Jodsilber 341; Ferridcyankalium 359; Hefenfett 836; Humus 1063.

Vogel (H.), Blitzspectren 167; Nordlichtspectrum 169; Ferridcyankalium 858; unsichtbare Bilder 1125.
Vogelsang (H.), Schwefelkrystallite 3; Krystallite 202; Emanationen 1220.
Vogt, vgl. Girard.
Vohl (H.), Verbindungen von Anilin mit Jodmetallen 705; Extrahiren thierischer Fette 1072; Werthbestimmung von Oelsamen 1097; arsenhaltiges Briefpapier 1112; Thon 1156; Rheinwasser 1223.
Vohl (H.) und Eulenburg (H.), Tabak 821.
Vollrath (A.), Senfölvorkommen 408.
Volhard (J.), Cyan gegen alkoholische Salzsäure 358.
Vrba (K.) und Zepharovich (V. v.), Augit 1145.
Vrij (I. E. de), Oel der Gaultheria punctata und leucocarpa, Wintergrünöl 807; Bucheln 815; Chinarinden 826; Chinarindenprüfung 958.

Waage (P.), Anwendung des Broms zur Analyse 867.
Wadsworth (W.), Zucker aus Melonen 1077.
Wagner (A.), Härtebestimmung des Wassers 875; Salpeterprüfung 894.
Wagner (R.), Kupfergewinnung 987; vgl. Wolff.
Waitz (E.), volumetrische Arsenbestimmung 913.
Waldie (D.), O'Rileyit 1132.
Walenn (W. H.), Verkupfern und Vermessingung 815.
Wallace, Knochenkohle in Zuckerfabriken 1078; Steinkohlengas 1096.
Wallach (O.), Anilin gegen Chloral 704.
Waltenhofen (A. v.), Thermosäule 180.
Waltl, Anilin 702.
Walz (F.), Explosion von Sauerstoff-Leuchtgas-Mischungen 196.
Walz (J.), Einwirkung von Natrium- oder Zinkamalgam auf Schwefelsäure 215; Zinkamalgam 334.
Wanklyn (J. A.), Constitution von Salzen 12; Bestimmung stickstoffhaltiger Substanzen im Wasser 877; Milchprüfung 971.
Ward (J S.), Opium 825.
Warington (R.), Löslichkeit der Knochenasche in kohlensäurehaltigem Wasser 277; Phosphorsäurebestimmung in Superphosphaten 903.
Warren (Th. T. P. Bruce), Zinkbestimmung in Eisenlegirungen 932.
Wartha (V.), reciproke Flammen 194; Verbrennung des Magnesiums in Kohlensäure 196; alternirende Reduction und Oxydation 197; starrer Schwefelkohlenstoff 261; Löslichkeit des Indigotins 757; Nachweis von Schwefel im Leuchtgas 884; Kalk für hydraulischen Mörtel 1041.
Watts (W. M.), Kohlenstoffspectrum 167; Bessemerflamme 999.
Weber (R.), Schwefelsäureanhydrid gegen conc. Salpetersäure 220.
Websky (M.), Julianit 1137; Quarze 1138.
Weddige (A.), Benzoylchlorid gegen Kaliumsulfhydrat 601.
Weidel (H.), Carnin aus Fleischextract 945; Fleischextractbestandtheile 847.
Weigelt, Mostprüfung auf Zucker 966.
Weil (F.), volumetrische Bestimmung des Kupfers 934.
Weinhold (A.), Umkehrung der Natriumlinie 178.
Weifs (E.), Krystallite 3, 202.
Weifs (S.), Glycogen im Thierkörper 844.
Weifs: Stearinsäuregewinnung 1073.
Weith (W.), Nichtexistenz des blaus. Strychnins 782.
Weldon (W.), Chlorfabrikation 1009.
Wenzell (W. T.), Ferridcyankalium 358.
Wenzell, Nachweis von Strychnin 964.
Wernicke (W.), Brechung und Dispersion in Jod-, Brom- und Chlorsilber 151.
Weselsky (P.), Azoverbindungen des Resorcins 723.
Westphal (S.), Schwarzfärben und Beschweren der Seide 1104.
Wetherill (C. M.), Methylammoniumamalgam 232.
Weyde (van der), Petroleum 1093.
Wharton (J.), Zinkindustrie 988.
Wibel, vgl. Simon.
Wibel (F.) und Tungel (E.), künstliche Bildung von Azurit 815.

Wiedemann (C.), Extraction des Goldes und Silbers aus geschwefelten und arsenschwefligen Blei- und Kupfererzen 979.
Wieland (Th.), Brenzweinsulfosäure 657.
Wieser (H.), Kieselzink 1156; Kieserit 1181; Plagioklas 1200; Mergel 1215; Efflorescenzen 1221.
Wild (H.), Ausdehnung von Metallen 61; Barometer 972.
Williams (C. P.), Löslichkeit von Calciumphosphat in kohlensäurehaltigem Wasser 277; Bleirauch 983.
Williams (R.), Dibrombenzolsulfosäure 663; Dibromnitrobenzolsulfosäure 665.
Williams (W. C.), Antimonoxychlorür 328; Antimonoxychloride 329.
Williams (W. M.), Gase beim Bessemerprocefs 997; verbranntes Eisen 1001.
Willm, vgl. Wurtz.
Wilson, elektrische Gesetze 126 (3).
Wimmel (Th.), Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur bei den Fetten 25.
Wislicenus (J.), Werthigkeit und Atomgewicht des Silbers 337; Acetyljodid gegen Silber und Kupfer 547; synthetische Aethylenmilchsäure und Hydracrylsäure 563.
Wittstein (G. C.), Structurformeln 11; Einfrieren von Salzlösungen 35; Verunreinigung von Jod durch Jodcyan 224; Trinkwasserprüfung 872.
Wöhler (F.), Diffusionserscheinungen 193; Wasserbild. 196; Meteoreisen 1240.
Wölz (A.), Isobrombenzolsulfosäure 662.
Woldrich (J.), Graphit 1130.
Wolf (H.), Graphit 1131; Schlamm aus Opalgruben 1183; Exhalationen 1221.
Wolff (E.) und Wagner (R.), Kalkstein 1213.
Wolff (F. A.), Wasserluftpumpe 972.
Wolkow (Anna), Amide gegen β-Toluolsulfosäurechlorid 727; neue Amidsäuren 747.
Wolters (W.), Aethylidenchlorid 392.
Woodward (J. J.), Photographiren mikroskopischer Präparate 1126.
Wreden (F.), Camphersäure und Verwandtes 630.
Wright (C. R. A.), Werthigkeit der Elemente 10; spec. Gewicht wässeriger Lösungen von Brom- und von Jodwasserstoff 223; Constitution des Picolins und anologer Verbindungen 755; Codeïn gegen Brom- und Jodwasserstoffsäure 777.
Wright (C. R. A.) und Piesse (Ch. H.), Pomeranzenschalenöl 806.
Wroblevsky (E.), Dibromtoluole, Bromderivate des Toluols 449; Bromkresol 480; Sulfosäuren des Orthobromtoluols 673; Ortho- und Metatoluidinderivate 713.
Wüllner (A.), specifische Wärme wässeriger Lösungen 70; Elektricitätsentwicklung beim Lösen von Salzen 123; Gasspectren 162.
Wunder (G.), aus Phosphorsalz und Borax krystallisirte Titan- und Zinnverbindungen 323.
Wurtz (A.) und Willm (E.), Fette 1071.
Wurtz (H.), Sandstein 1216.

Young (C. A.), Spectrum der Sonnencorona 168.
Young (J. W.), alkalische Quelle 1232.
Young (J.), vgl. Thorpe.

Zängerle (M.), Atomgewichtsregelmäfsigkeiten 9.
Zeiller (R.), Topographie 1194.
Zenger (K. W.), Tangentenwage 973.
Zepharovich (V. v.), Schilfglaserz 1137, Weifsbleierz 1174; Atacamit 1186; vgl. Vrba.
Zerrenner (C.), Arsenkies 1135.
Zettnow (E.), Chrom 300; Chromsäure 301; Chromoxychlorid 306; Verbindungen von essigs. Natron mit Wasser 548; Wasserluftpumpe 973; Collodiumpapier 1122.
Zincke (Th.), neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe 435; Bromtoluole gegen Natrium 451; Stilben gegen Bromwasserstoff 460; Constitution der Benzoïnreihe 519; Benzophenon 535; versuchte Darstellung des Dibenzoyls 600; Benzoylbenzoësäure 609; Benz-

hydrylbenzoësäure 611; Benzylbenzoësäure 612; Benzilsäure 618; vgl. Franchimont.
Zincken (C.), Blödit 1181.
Zinin (N.), Chlor- und Bromverbindungen von Kohlenwasserstoffen gegen Zink 438; Benzyltetrachlorid gegen Zink 460; Lepidenderivate 461.
Zinno (S.), Jodschwefelsäure 215.
Zirkel (F.), Bytownit 1152; Schiefer 1196; Diabas 1204.
Zöller (Ph.), Himalayathee 817.
Zoeppritz (K.), Dichteänderung des Meerwassers um den Gefrierpunkt 60.
Zorn (W.), Chinin und Cinchonin gegen Salzsäure 780.
Zotta, vgl. Linnemann.
Zwenger, vgl. Ernst.

# Sachregister.

---

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Aeq. | bedeutet | Aequivalent. | Prüf. | bedeutet | Prüfung. |
| Anal. | „ | Analyse. | Pseudom. | „ | Pseudomorphose. |
| Anw. | „ | Anwendung. | Scheid. | „ | Scheidung |
| Atomw. | „ | Atomwärme. | Schmelzp. | „ | Schmelzpunkt. |
| Best. | „ | Bestimmung. | Siedep. | „ | Siedepunkt. |
| Bestandth. | „ | Bestandtheil. | Spannkr. | „ | Spannkraft. |
| Bild. | „ | Bildung. | sp. G. | „ | specifisches Gewicht. |
| chem. | „ | chemisch. | sp. V. | „ | specifisches Volum. |
| Const. | „ | Constitution. | sp. W. | „ | specifische Wärme. |
| Dampfd. | „ | Dampfdichte. | therm. | „ | thermisch. |
| Darst. | „ | Darstellung. | Umwandl. | „ | Umwandlung. |
| Eig. | „ | Eigenschaften. | Untersch. | „ | Unterscheidung. |
| Einw. | „ | Einwirkung. | Unters. | „ | Untersuchung. |
| Erk. | „ | Erkennung. | Verb. | „ | Verbindung. |
| Erstp. | „ | Erstarrungspunkt. | Verh. | „ | Verhalten. |
| Krystallf. | „ | Krystallform. | volumetr. | „ | volumetrisch. |
| lat. Dampfw. | „ | latente Dampfwärme. | Vork. | „ | Vorkommen. |
| lat. Schmelzw. | „ | latente Schmelzwärme. | Zers. | „ | Zersetzung. |
| Lösl. | „ | Löslichkeit. | Zus. | „ | Zusammensetzung. |

**Die einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.**

---


Absorption : von Gasen durch Kohle 56; von Gasen durch Erdbestandtheile 1059; vgl. Wärme, Licht.
Acacia nilotica : Unters. der Samen 815.
Acetal : Bild. 505.
Acetaldehyd : vgl. Aldehyd.
Acetamid : Verh. 727.
Acetnaphtalid : Darst., Eig., Verh. 717.
Acetobromphenon : Bild., Eig., Verh. 534.
Acetochloral : Darst. 506.
Aceton : Bild. 399; Verh. gegen Chlor 529.
Acetone : Oxydation 524 bis 527; Verh. gegen Alkalidisulfite 527, gegen Quecksilberoxyd 527.
Acetonkohlensäureäther : Darst. 596.
Acetonsulfosäure : Darst., Eig., Salze, Verh. 658.
Acetophenon : Verh. gegen Brom 534.
Acetyläthyldibenzoïn : Bild., Eig. 521.
Acetylaldehyd : vgl. Aldehyd.
Acetylbenzolalkohol : Bild., Eig. 370; Acetat 371.
Acetylchloralalkoholat : Darst., Eig. 503.
Acetyldiazoresorcin 725.
Acetylen : Const. 394; Const. der Metallverb. 411.
Acetylenkupfer : Verh. gegen Aethylenjodür 394.
Acetylensilberchlorür : Const. 388.
Acetylentetrachlorid : Bild., Eig. 508.

Acetylomilchsäureäther : Darst.-Versuch 563.
Aconitarten : wirksame Bestandtheile derselben 785.
Aconitin : Darst. 784; Zus., Eig., Verh., Erk. 785.
Aconitsäure : Bild. 597.
Aconitsäureäther : Darst., Eig. 597.
Acridin : 721.
Acroleïn : Bild. 399.
Acroleïnammoniak : trockene Destillation 701.
Acrylsäure : Bild. aus Allylkohol 568.
Acryls. Kalk : Doppelsalz mit äthylenmilchs. Kalk 557.
Aepfelsäure : Vork. 813.
Aesculetin : Derivate 801; Const. 802.
Aesculin : Derivate 801; Const. 802.
Aether, Aethyläther : Brechungsvermögen 153; Erstarrung 377; Verh. 385; Chlorsubstitutionsproducte 385.
Aetherbernsteinsäurechlorid : Darst. 547.
Aetheroxalsäurechlorid : Darst., Eig., Dampfd., Verh. 546.
Aetherschwefelsäure : Neutralisationswärme 106.
Aethoxythymochinon : Bild., Eig. 540.
Aethylalkohol : Brechungsvermögen 153; Bild. 791.
Aethylamin : Neutralisationswärme 102, 104; Bild. 695.
Aethylbasen : Trennung 695.
Aethylbenzol : Bild. 484.
Aethylbenzolalkohol : Darst., Eig. 462.
Aethylbenzylsäure : Bild. 521.
Aethylbrucinpentajodid : Eig. 769.
Aethylbrucintrijodid : Eig. 769.
Aethylchinintrijodid : Eig. 767.
Aethylchlorid : vgl. Chloräthyl.
Aethylcinchonintrijodid : Eig. 768.
Aethyldiacetsäure : Verh. 575; Darst. 596.
Aethyldiacetsäureamid : Bild. 729.
Aethyldibenzoïn : Darst., Eig., Verh. 520.
Aethyldinitroparaoxybenzoësäureäther : Verh. 748.
Aethyldinitrosalicylsäureäthyläther : Verhalten 748.
Aethyldinitrosalicylsäuremethyläther : Verh. 748.
Aethylen, ölbildendes Gas : Reibungscoëfficient 46; Spectrum 163, 164; Bild. 383, 419; Const. 391.
Aethylenbasen : Darst. 699.
Aethylenbromid : Verh. gegen Wasser 392.
Aethylencyanid : Bild. 553.
Aethylenjodpropionsäure : Verh. gegen Kalk 557.
Aethylenmilchs. Kalk : Doppelsalz mit acryls. Kalk 557; Reindarst. 559.
Aethylenmilchs. Zink : Bild., Verh. 559.
Aethylenprotocatechusäure : Darst. 624; Eig., Salze 625.
Aethylenschwefeläthyl : Darst., Eig. 394.
Aethylenschwefelamyl : Darst., Eig. 394.
Aethylenschwefelmethyl : Darst., Eig. 394.
Aethylenschwefelphenyl : Darst, Eig. 394.
Aethylensulfoglycoläther : Darst., Eig. 394.
Aethylidenbromid : Darst., Eig. 393.
Aethylidenchlorid : Darst., Eig., Verh. 392.
Aethylidenchlorpropionsäure : Verh. gegen Kalk 557.
Aethylidenmilchs. Kalk : Bild. 557.
Aethylmethylaceton : Bild., Eig., Verh. 533.
Aethyloxy-Oxalylchlorid : Darst., Eig., Dampfd., Verh. 546.
Aethylphenylaceton : Darst., Eig., Oxydation 525.
Aethylphenylschwefelessigsäure : Eig. 553.
Aethylpropylaceton : Darst., Eig., Oxydation 524.
Aethylstrychnintrijodid : Zus. 768.
Aethylsulfonsäure : Darst. 891.
Aethylverbidungen : Darst., Siedep., sp. G. 381.
Affinität : 12 bis 17; vgl. Verwandtschaft.
Agaricus oreades, Suppenpilz : Verh. 812.
Alaun : in Rhombendodekaëdern 286; Erk. im Mehl und Brod 919; vgl. schwefels. Thonerde-Kali.
Albit : Krystallf. 2; Vork. 1151; Krystallf. 1151.
Albumin, Eiweifs : Anw. 184; Einw. von Brom auf Hühnereiweifs 836, auf Pflanzeneiweifs 836; Eiweifskrystalle 839; Albuminabkömmlinge 840; Umwandl. in Fibrin 841, in Harnstoff 842; Vork. von Paralbumin 842; Ausscheidung des Stickstoffs der Albuminate im Thierkörper 848; Eiweifsumsalz im Thierkörper 849; Mangangehalt der Hühnereier 852; Darst. aus Fischeiern 1108.

Albuminsulfonsäure : Darst., Eig., Zus. 841.
Aldehyd, Acetylaldehyd : therm. Verh. gegen Basen 87; Bild. 504; Verh. gegen Aethylalhohol 505; Dampfd. des Aldehydammoniaks 506; Verh. gegen Chlor 506; Verb. mit Sulfaldehyd 506.
Aldehydäthylchlorid : Identität mit Monochloräther 886.
Aldehydalkoholat : Bild. Eig. 886.
Aldehydin : Identität mit Collidin 828.
Alizapurin : 1115.
Alizarin : anomale Dispersion 158; Const., Reindarst., Spectrum, Verh. 489; isomeres Alizarin 490; Bild. 684, 721; Darst. des reinen 1114; zur Geschichte des künstlichen 1115; Druckfarben mit künstl. 1115; Nebenproduct bei der Darst. des künstl. 1115; Verh. des künstl. 1116.
Alizarins. Baryum : Eig., Verh. 1116.
Alkali : reciproke Einw. der Ammoniaksalze und der Alkalisalze 95.
Alkalien : Elektrolyse der Oxyde und Sulfate 138; Best. in Silicaten 914; Trennung von Kali und Natron 916; Trennung von Magnesia 918.
Alkalimetalle : Lösl. in Ammoniak 281.
Alkalisilicate : Verh. 276.
Alkaloïde : Bild., Eig. und Verh. der Superjodide 767 bis 771; Vork. 819.
Alkannawurzel : anomale Dispersion 158.
Alkohol, Aethyl- : therm. Verh. gegen Basen 83; Fluorescenz 176; Einw. alkoholischer Salzsäure auf Cyan 358; Bild. des Salpetersäureäthers 375; Darst., Siedep., sp. G. 382; Darst. des absoluten Alkohols 383; Verh. gegen Salze 383, gegen Jod und Salpetersäure 384; Erk. 947; Alkoholometrie 947.
Alkohole : Wärmeerscheinungen bei der Verbindung mit Basen 82; aus salpetrigs. Aminbasen entstehende Alkohole 370; neue Klasse 370; Gährungsalkohole und Derivate 371; Oxydation tertiärer Alkohole 374.
Alkohole, einatomige : Bild. 791, 792.
Allansäure : Bild., Salze 744; Verh. und Const. 745.
Allantoïn : Bild. 743; Salze, Verh. 744; Darst. 745.
Allantoïnsäure : Bild., Zus. 746.
Allantursäure : Bild. 745.
Allophan : Zus. 1157.
Allophansäureäthyläther : Verh. 736.
Allophansäureamyläther : Bild., Eig. 736.
Allyl : Quecksilberverb. 407; Einw. von Bromwasserstoff auf das Bromür 407.
Allyläthyläther : Bild. 408.
Allylalkohol : sp. V. 61; Bild. 399; Oxydation 408; Umw. des Chlorürs in Dichlorhydrin 408.
Allylbrucinpentajodid : Zus., Eig. 769.
Allylbrucintrijodid : Eig. 769.
Allylen : Const. 394, 409; Const. der Metallverb. 411.
Aluminit : Vork., Eig. 1183.
Aluminium : Spectrum 174.
Aluminiumchlorid : vgl. Chloraluminium.
Aluminiumoxyd : Dissociation gelöster Verb. 114.
Amalgam : aus substituirten Ammoniumverb. 282.
Amblystegit : Const. 1145.
Ameisensäure : Neutralisationswärme 106; Elektrolyse 139; Synthesen durch nascirende Ameisensäure 356; Bild. 547.
Ameisensäurebutyläther : Darst., Siedep., sp. G., Eig. 373.
Ameisens. Kupferoxyd : Elektrolyse 139.
Amide : 726.
Amidhaltige Körper : Verh. gegen unterbromigs. Natron 726, 867.
Amidobenzoësäure : Bild., Verb. 632; Verh. 634, (4).
Amidobenzolsulfosäure : Bild., Eig. 661.
Amidochlorphenol : Bild., Eig. 470.
Amidodiimidoorcin : Bild., Salze, Eig., Verh. 716.
Amidodiimidoresorcin : Bild., salzs. Salz, Eig. 478.
Amidoessigsäurephenol : Darst., Eig. 476.
Amidomesitylensulfosäure : Darst., Eig., Salze 678.
β-Amidonitrochlorphenol : Bild., salzs. und schwefels. Salz, Barytsalz 470.
Amidosäuren : 747.
Amidsäuren, neue : 747.
Amine : 693.
Amine, primäre und secundäre : Verh. gegen Aldehyde 956.
Ammoniak : Gefrieren der Lösungen 30; Reibungscoëfficient 46; Absorption durch Kohle 56; Verdampfungswärme 67; thermochem. Unters. über die Ammoniaksalze 88; reciproke Einw. der Ammoniaksalze und der Alkali

salze 95; Neutralisationswärme 100, 101, 104; Apparat zur Condensation 200; Vork. und Umwandl. in der Luft 204; Lösl. der Alkalimetalle in Ammoniak 231; Best. in Fluss- und Brunnenwässern 876; Best. 895.
Ammoniak-Alaun : vgl. schwefels. Thonerde-Kali.
Ammoniak-Eisenalaun : vgl. schwefels. Eisenoxyd-Ammoniak 114.
Ampelopsis hederacea : Zus. der Blätter 816.
Amyl : Isomere 418.
Amylalkohol : Brechungsvermögen 153; Fluorescens 176; Bild. des Salpetersäureäthers 375.
Amylalkohol, activer : Darst. 582, 584; Eig. 583, 584; Verh. 585, (1).
Amylalkohol, inactiver : Darst., Eig. 582; Bild. 585, (1).
Amylalkohol, secundärer : Darst., Eig. 419.
Amylalkohole : Trennung der beiden Amylalkohole 582.
Amylalkohol-Wasser-Gemenge : Destillation 39.
Amylbrucinhexajodid : Eig. 769.
Amylbrucintrijodid : Eig. 769.
Amylen : Verh. gegen Königswasserdämpfe 357; Erstarrungsversuch 377; Darst. und Eig. eines neuen 420.
Amylendinitrin : Bild. 420.
Amylstrychninpentajodid : Eig. 768.
Amylstrychnintrijodid : Zus. 768.
Amylurethan : Bild. 737.
Analyse : Anw. von Brom 866, von unterbromigs. Natron 867; Fehlerquellen bei der Maafsanalyse 868; Gasanalyse bei pflanzenphysiologischen Unters. 869; Best. gasförmiger Explosionsproducte 869; chromometrische Wasseranalyse 870; Transpirationsanalyse 870; Mineralwasseranal. 871; Best. der Haloïde 944; Stickstoffbest. mit Natronkalk 944; Harnanalyse 969; Verbrennungsofen für organ. Analyse 974.
Andalusit : Zus., Vork. 1147.
Andesin : Vork. 1149, 1207; Zus. 1150.
Andesit : Vork. 1207.
Andrewsit : Vork., Eig., Zus. 1174.
Anhydride : Verh. gegen Phosphorchlorür 247.
Anhydrit : Bild., Krystallf. 1179; Pseudom. 1190.
Anilin : Bild. 448; Eig. desselben und seiner Derivate 702; Verh. gegen Chlorschwefel 703, gegen Phosphor, gegen Chloral 704; Verb. mit Jodzink, mit Jodcadmium, mit Jodquecksilber 705; dimethylirtes 706.
Anilinblau : anomale Dispersion 156.
Anilinfarben : Geschichte 1108; Anilinschwarzdarst. 1110; Färben von Papier u. s. w. mit Anilinfarben 1111; Abziehen von Anilinfarben von Geweben 1112; Werthbest. der Anilinfarben 1112.
Anilingrün : anomale Dispersion 156, 159.
Anilin, schwefels. : Verh. gegen Salpetersäure 898.
Anilinviolet : anomale Dispersion 156, 159.
Anisol : Verh. gegen Benzylchlorid und Zink 468.
Anorthit : Krystallf. 2.
Anthracen : opt. Verh. 487; Derivate 487; Nitroproducte 488; Bild. 492; Const. 755; Darst. 1118.
Anthracenfarben : künstl. Alizarin 1113.
Anthrachinon : opt. Verh. 487; Bild. 488, 490; Verh. gegen Phosphorsuperchlorid 543, gegen Salpeterschwefelsäure 544; Stickstoffverb. 719.
Anthrachinondisulfosäure : Darst. 683; Eig., Salze, Verh. 684; Bild. 685.
Anthrachinonmonosulfosäure : Darst., Eig., Salze 684; Verh. 684.
Anthrachinonsulfosäure : Verh. 1115.
Anthraflavinsäure : Zus., Darst. 490, 492; Eig., Verh., Salze 491; Spectrum 492.
Anthranilsäure : Verh. 606, 607.
Antimon : Spectrum 170, 174; Aequivalentgewicht 325; Best. 939; Scheid. 940; Fällung als Schwefelantimon 940.
Antimonchlorür : Darst. 326; Einw. des Wassers 326, 327.
Antimonglanz : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122; Vork., Krystallf., Zus. 1135.
Antimonigsäureanhydrid : Verh. gegen Phosphorchlorür 248.
Antimonoxychloride : Darst., Zus., Eig. 829.
Antimonoxychlorür : Eig., Darst. 327.
Antimonsäureanhydrid : Verh. gegen Phosphorchlorür 249.
Antimonsäurehydrate : Bild., Zus. 328.
Apatit : Lösl. in kohlensäurehaltigem Wasser 277; Vork., Krystallf. 1171; Vork. als Versteinerungsmittel 1191; Vork. 1203.
Aphthalos : Vork., Eig. 1221.

Apomorphin : Bild. 775.
Apophyllit : Krystallf. 1156.
Apparate : Polarisationsapparat 4; Stauroskop, Axenwinkelapparat, Goniometer 5; Dampfdichtebestimmungsapparat 57; Beaumé's Hydrometer 60; Thermoregulator 65; Ungenauigkeit des Quecksilbercalorimeters 73; Platincalorimeter 82; Cylinderlinsen 149; Reflector am Spectralapparat 150; Aräometer 197; Anw. des Vorlesungseudiometers 198; Apparate für elektrochem. Versuche, zur Reduction von Kohlensäure, zur Verbrennung von Graphit, von Eisen, von Phosphor, zur Anal. von Stickstoffmonoxyd und -dioxyd 199; Apparat zur Condensation von Ammoniak 200; Thonfilter 865; Laboratoriumseinrichtungen 971; Gasabsorptions- und Gaswaschapparat, Gasregulator 972; Control-Metallthermometer, elektrische Regulatoren für Temperatur und Druck 972; Barometer, Manometer 972; Wasserluftpumpe 972; Filtrirapparat 973; Vorrichtung zur Destillation 973; Tangentenwage 973; Apparat zur Messung der Gasdichte 973; Verbrennungsofen 974; Glover's Thurm 1011; Kalkofen 1018; Diffusionsapparat zur Rübensaftgewinnung 1078; Deckapparat für Zuckerbrode 1082; Apparat zum Erhitzen des Weins 1085; Ofen zum Verbrennen von Kohlenstaub 1089; Apparat zur Best. der Entzündbarkeit von Petroleum 1093; Chromometer zur Erk. der Farbe von Flüssigkeiten 1094; Apparat zur Darst. von Gas aus Theer 1096; Oleometer 1098; Apparat zum Extrahiren von Fetten mit Canadol 1099; Colorimeter 1107.
Arachinsäure : Bild. 808.
Aragonit : Krystallf., Vork. 1175.
Argemoneöl : Zus., Verh. 807.
Arsen : Spectrum 170; in Pyriten 254; Sulfide 254; Best. 910; Arsengehalt der zur Schwefelsäurefabrikation benutzten Kiese in den Producten der Sodafabrikation 1014.
Arseneisen : Vork., Zus. 1133; Vork. 1142.
Arsenige Säure : Best. 913.
Arsenigs. Thonerde : Darst., Eig. 285.
Arsenikkies, Mißpickel : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122.
Arsenkies : Verwachsung mit Bleiglanz 1135.
Arsensäure : Umwandl. in Arsenchlorür 256; Untersch. von phosphors. und arsens. Ammoniak-Magnesia 910; Best. 913.
Arsensulfide : 254.
Asbolan : Zus. 1145.
Asche : Einäschern 863.
Asparagin : Bild. 737; Synthese 738.
Asparaginsäure : Bild., Eig., Salze 739; Bild. 838.
Asparaginsäureanhydride, condensirte : Bild., Zus., Verh. 738.
Asphalt : Fluorescenz der Lösungen 177; Vork., Bild. 1188.
Aspidolith : Vork. 1156.
Atacamit : Krystallf., Zus., Eig., Vork. 1186.
Atmosphäre : vgl. Luft.
Atomgewichte : 6, 11.
Atomtheorie : 11.
Atropa Belladonna : Alkaloïdgehalt 819.
Atropinpentajodid : Darst., Eig. 770.
Atropintrijodid : Darst., Eig. 770.
Augit : Eig. 1145; Krystallf., Zus. 1146.
Aurin : Formel 439; Reindarst., Eig., Zus., Bild., Vork. 1119.
Ausdehnung : von Gasen 55, von Flüssigkeiten 60, von festen Körpern 61.
Auswaschen : gallertiger Niederschläge 866.
Avogadro'sches Gesetz : 47 bis 50.
Axenwinkelapparat : 5.
Axinit : Krystallf., Vork. 1161.
Azobenzol : Bild. 448.
Azorit : Krystallf., Eig. 1189.
Azosulfosäuren : Bild. 232; Darst. 233.
Azoverbindungen : Const. 721.
Azoxulmoxin : Bild., Zus., Eig. 740; Const. 741.
Azoxyanthracen : Bild., Eig., Verh. 489.
Azulminsäure : Bild. 739; Verh. 740; Const. 741.
Azurit : künstl. Bild. 315.

Babingtonit : Vork., Eig., Zus. 1154.
Bacterien : Vork., Bild., Umwandl., Eig. 830, 831.
Baldriansäure : Vork. 803.
Baryt : Neutralisationswärme 101, 104, 105; Darst. 1017; Barytglas 1063; Anw. 1083.
Baryum : Vork. 1129.

Basalt : Vork., Zus. 1208; Kohle im Contact mit Basalt 1209.
Basen : Wärmeerscheinungen bei der Verb. mit Alkoholen 83, mit Phenol 84, mit Pikrinsäure 86, mit Aldehyd, mit Salicylsäure, mit Milchsäure 87, mit Weinsäure 88; Wärmeentwicklungen bei der reciproken Einw. der Basen auf die Salze 89; Neutralisationswärmen 90, 99; Superjodide der synthetisch gebildeten 770.
Baumwolle : Beizen für Anilinfarben 1104.
Bauxit : Zus. 1144.
Benzaldehyd : Einw. von Natriumamalgam 517.
Benzamid : Verh. 605, 727; Verh. gegen Salpetrigsäureäther 747; Darst., Eig. 753.
Benzhydrylbenzoësäure : Bild., Eig. 611; Salze, Verh. 612.
Benzil : Verh. 519; Const. 520.
Benzilsäure : Bild. 520, 521; Eig., Const. 613.
Benzoësäure : Verh. gegen Königswasserdämpfe 357; Derivate 601 bis 608.
Benzoësäureäthyläther : Darst., Eig., sp. G. 382; Verh. gegen Natriumäthylat 601.
Benzoësäurealdehyd : Bild. 204.
Benzoës. Propylen, zweifach- : Bild., Eig. 397.
Benzoïn : Verh. 519, 520; Const. 520; Derivate 520.
Benzoïnreihe : Const. 519.
Benzol : Erstarrungsversuch 377; Const. 430; Const. von Derivaten 430; Reinigung 444; Verh. 445, 711.
Benzoldisulfosäure : Verh. 667.
Benzolhexachlorid : Darst., Eig. 445 Verh. 446.
Benzolsulfosäure : Kaliumsalz, Chlorid, Amid, Anilid 662.
Benzonitril : Verh. 605; Darst., Eig. 605, (2).
Benzophenon : Bild., Eig., Verh. 585.
Benzoschwefelsäure : Identität mit Schwefelbenzoësäure 686.
Benzoylbenzoësäure : Darst. 609; Eig. 610; Salze, Verh. 611.
Benzoylchlorid : Verh. gegen Kaliumsulfhydrat 601.
Benzoylparanaphtalinsulfoamid : Darst., Eig. 747.
Benzoylparanitrotoluolsulfoamid : Darst., Eig. 747.
Benzyl, carbamins. : Bild. 732.
Benzylalkohol : Bild. 204; Verh. gegen Chlorcyan 462.
Benzylbenzoësäure : Bild., Eig., Verh. 612; Salze 613.
Benzylbenzol : Darst., Eig., Verh. 486.
Benzylchlorid : Bild. 462.
Benzyltetrachlorid : Verh. gegen Zink 460.
Benzyltoluol : Darst., Eig., Verh. 488.
Benzylurethan : Bild. 462.
Berberintrijodid : Bild., Eig. 770.
Bergkrystall : Krystallf. 1138.
Bernstein : Vork. 1187; sogenannter unreifer : vgl. Erdharz.
Bernsteinsäure : Neutralisationswärme 106.
Beryll : Krystallf., Zus. 1155.
Beryllerde : Neutralisationswärme 102, 104; Verh. 286, 287; Trennung von Thonerde und Eisenoxyd 286, von Magnesia 287.
Beryllium : Cyanverb. 359.
Berylliumbaryumplatincyanür : 360.
Berylliummagnesiumplatincyanür : Zus., Bild., Eig. 360.
Berylliumplatincyanür : Darst., Zus., Eig. 360.
Bessemerflamme : Unters. 998.
Bessemerprocefs : 996.
Betaïn, der Phosphorreihe : Darst., Verb., Eig. 766.
Beyrichit : Vork., Eig., Zus. 1135.
Bienenwachs : Schmelzp. und Erstp. 26.
Bier : aräometr. Prüfung 967; Darst. von Malz 1084; secundäre Extractbildung 1084.
Bismutit : Vork., Eig. 1177.
Bismutoferrit : Vork., Zus. 1147.
Bittermandelöl : vgl. Benzaldehyd.
Bittersalz : Zus. 1181.
Biuret : Darst., Eig. 734, 735; Bild. und Eig. des α-diphenylirten 735; Bild. 737.
Blätter : spectroskopische Unters. von grünen Blättern 178.
Blattgrün : vgl. Chlorophyll.
Blauholz : anomale Dispersion 158.
Blauholzabsud : Farbenwechsel 148.
Blausäure : vgl. Cyanwasserstoff.
Blei : Spectrum 174; Legirungen 316; Scheid. von Zink 932; Trennung von

den Edelmetallen 979; Zus. des Bleirauchs 983; Zus. von Weichblei 984.
Bleiamalgam : Darst., Zus., Eig. 315.
Bleiarseniat : Zus. 1174.
Bleiglanz : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122; Verwachsung mit Arsenkies 1135; Vork. 1136.
Bleioxyd : Neutralisationswärme 102, 104; Verh. gegen Phosphorchlorür 249; Verh. gegen Kohlenoxyd 265.
Bleipalladium : Darst., Eig., Zus. 317.
Bleiplatin : Darst., Eig., Zus 316.
Bleisuperoxyd : Verh. gegen Phosphorchlorür 249.
Bleiweifs : Anal. und Verfälschungen 870.
Bleizucker : Prüfung 952.
Blitz : Spectrum 167.
Blödit : Vork., Zus. 1181; Krystallf., Verh. 1182.
Blumenblau : spectroskopische Unters. 177.
Blut : anomale Dispersion 158; Const. 851; Mangangehalt 852; Blutgase 853; Nachweis 969.
Blutlaugensalz : Verh. gegen Jod 225.
Boden : Absorption von Gasen durch Bodenbestandtheile 1059; Verh. von Drainwässern gegen Nährstoffe des Bodens 1060; Zus., Verh. 1061; Verh. des Humus im Ackerboden 1062; Vork. von salpetriger Säure im Boden 1063; Einflufs des Mergels auf den Ackerboden 1065; Verh. der Salze im Boden 1066.
Bohnerz : Bild. 1220.
Bor : Spectrum 169.
Boracit : Krystallf., Eig. 1178.
Bornesit : Vork., Eig., Nitroverb., Verh. 800.
Borsäure : Verbindungswärme mit Basen 91; Neutralisationswärme 106; Verh. gegen Schwefelsäureanhydrid 256.
Borsäureanhydrid : Verh. gegen Phosphoroxychlorid 251.
Bors. Salze : thermochem. Verh. 91, 96, 98.
Bragit : Zus. 1164, 1165.
Brasileïn : Bild. 485.
Brasilin : Verh. 485.
Brauneisenstein : Zus. 1144.
Braunkohlen : Verbrennungswärme 1088.
Braunstein : Prüfung 929.
Brechung : vgl. Licht.
Brenzcatechin : Verh. 442; Bild. 476 620.
Brenzweinsulfosäure : Bild., Salze, Eig. 657, 658.
Brod : Erk. von Alaun 919.
Brom : Einw. des Lichts 180; Erstp. 222; Verh. gegen Hitze 222; Sauerstoffverb. 225, 229; Werthigkeit 230; Anw. zur Analyse 866; Best. 944; Gewinnung 1009, 1010.
Bromacetophenon : Bild. 534; Eig., Verh. 535.
Bromacettoluid : Darst., Eig. 713.
Bromäthyl : Darst., Siedep., sp. G. 362.
Bromäthylen, Aethylenbromid : Verh. gegen Wasser 392.
Bromäthylenstrychnintrijodid : Eig. 768.
Bromäthyliden, Aethylidenbromid : Darst., Eig. 393.
Bromal : Darst., Eig., Verh. 513; Derivate 514.
Bromalalkoholat : Eig. 514.
Bromalhydrat : Eig. 514.
Bromallyl : Einw. von Bromwasserstoff 407.
Bromanil : Bild. 837.
Brombenzoësäureäther : Darst., Eig. 752.
Brombenzoësäuremethyläther : Bild., Eig. 607; Verh. 634, (4).
Brombenzolsulfosäure : Bild. 660.
Brombenzonitril : Darst. 752, 753; Eig. 753.
Brombutyl, Butylbromid : sp. V. und Ausdehnung 60; Darst., Eig., Siedep. 372, 413; sp. G. 372, 415.
Bromchroms. Kali : Darst., Eig. 306.
Bromcodid : Bild., Zus., Verb. 778.
Bromcyan : thermochem. Unters. 80.
Bromdiäthylin des Glycerins : Bild., Eig. 402.
Bromgoldcyankalium : Bild., Eig. 345.
Bromkalium : Gefrieren der Lösungen 30.
Bromkohlenstoff, vierfach- : Darst., Eig., Verh. 379 bis 380.
Bromkresol, Orthobrommetakresol : Bild., Eig., Kalisalz 480.
Bromkyanmethin : Bild., Eig. 697.
Brommalophtalsäure : Bild., Eig., Verh. 654.
Brommuconsäure : Bild., Eig. 597.
Bromnatrium : Gefrieren der Lösungen 30.
$\beta$-Bromnitrobenzoësäure : Verh. 602.

Bromnitrobenzoësäuren : Bild. 605.
Bromnitrobenzole : Verh. 431, 432.
Bromoform : Bild. 838.
Bromphosphor, Phosphorbromür : Verh. 246.
Brompikrin : Verh. 378.
Brompropyl : Darst., Siedep., sp. G., Eig. 372.
Brompropylen, Propylenbromid : Bild., Eig. 397, 407.
Bromsäure : Darst., Verh. 225.
Bromsalicylsäure : Bild. 614.
Bromsalylsäure : Nichtbild. 614.
Bromschwefel : Verh. 1029.
Bromsilber : Brechung und Dispersion 151; Scheid. von Chlor- und Jodsilber 890.
Bromsilicium, Siliciumhexabromür, $Si_2Br_6$ : Darst., Eig. 273.
Bromsulfobenzoësäure : Darst., Eig., Salze 687.
Bromtetracodeïn : Bild., bromwasserstoffs. Salz 778; Verh. 779.
Brom-α-Thymolsulfosäure : Darst., Salze 679.
Bromtolan : Darst., Verh. 459.
Bromtoluidin : Bild., Eig., Salze 713.
Bromtoluol : Trennung des krystallisirten vom flüssigen 672, (2).
Bromtoluole : Verhalten gegen Natrium 451.
α-Bromtoluolsulfosäure : Darst., Eig., Amid, Natriumsalz 672.
Bromwasserstoff : Elektrolyse 138, 140; Neutralisationswärme 106; sp. G. wässeriger Lösungen 223, 224.
Bronze : Darst. und Verh. der Phosphorbronze 988.
Brookit : Identität mit Hypersthen 1145.
Brucin : Zus. des Kobaltocyanids 309.
Brucin, schwefels. : Verhalten gegen Salpetersäure 894.
Brucindijodid : Bild., Const. 769.
Brucintrijodid : Eig. 768.
Bryonicin, angebliches : Identität mit Nitronaphtalin 827.
Bucheln : Zus. 815.
Butan : Siedep. 369.
Buttersäure : Bild. 547; Bild. der Gährungsbuttersäure 412; Buttersäure verschiedenen Ursprungs 569; Oxydationsproducte der normalen 569; Darst. und Oxydationsproducte der Isobuttersäure 569, 573; Eig. der Normalbuttersäure und der Isobuttersäure und ihrer Salze 570; Reindarst. der Normalbuttersäure 571; Reindarst., Eig. und Salze der Gährungsbuttersäure 571; Zus. des gährungsbutters. Calciums 572; Capronsäuregehalt der käuflichen 594.
Buttersäureäthyläther : Darst., Eig., sp. Gew. 382.
Buttersäureamyläther : Darst., Siedep., sp. G., Eig. 373.
Buttersäurebutyläther : Bild., Siedep. 414; sp. G. 415.
Buttersäurehexyläther : Vork. 420.
Buttersäurepropyläther : Siedep. 374.
Butters. Calcium : Destillation mit essigs. Calcium 532.
Butyl : Verh. 413.
Butyläthyläther : Darst., Eig., Siedep. 413; sp. G. 415.
Butylalkohol, normaler : Darst. 411; Siedep., Dampfd., Verh. 412.
Butylalkohol-Wasser-Gemenge : Destillation 39.
Butylamin, normales : Darst., Eig., Verh., Chloroplatinat 698.
Butylbromid : vgl. Brombutyl.
Butylglycol : Bild. 417.
Butyraldehyd : Verh. 412.
Butyron : Bild. 534.
Buxin : Darst. 771.
Bytownit : Const. 1152.

Cadmium : Wärmeentwicklung bei der Oxydation 73; Spectrum 172, 174; Einw. von schwefliger Säure 214.
Cadmiumoxyd : Wärmeinhalt des krystallisirten und des amorphen 75; Neutralisationswärme 101, 104, 105.
Caffeïdin : Verh. gegen Baryumhydrat 786.
Caffeïn : Const. 727, 786.
Calcium : Spectrum 150.
Caledonit : Krystallf. 1182.
Camphansäure : vgl. Oxycamphersäureanhydrid.
Campher, salpeters. : Darst. 522; Eig., Verh. 523.
Camphersäure : Darst., Verh. 639; Const. 640.
Campholen : Formel 640.
Camphoronsäure : Bild., Zus., Eig., Salze, Aether, Verh. 644 bis 649.
Canadol : Anw. zum Extrahiren von Fetten 1099.

Capillarität : Theorie der Capillarerscheinungen 17; Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander 18; Elektrocapillarwirkungen 141.
Caprinon : Bild., Eig., Verh. 534.
Caprinsäure : Darst., Eig. 599; Aether, Chlorid, Anhydrid 600; Vork. 808.
Capronsäure : Bild., Eig., Salze 367, 368; Bild. 547; Vork. 594; vermuthliche Bild. 837.
Capronsäure, aus Hexylalkohol des Heracleumöls : Darst., Eig., Aether, Salze 595.
Capronsäure, durch Gährung der Weizenkleie : Eig., Salze 596.
Capronsäurehexyläther : Bild., Eig. 421.
Caprylalkohol : Bild. des Salpetersäureäthers 375.
Caramel : Anilid 798.
Caranna 812.
Carbamins. Ammoniak : Dissociationsspannungen 115; Zeitdauer der Dissociation und Rückbild. 116.
Carbamins. Benzyl : Bild. 732.
Carbolsäure : vgl. Phenol.
Carboneïn : Anhydrid des Carboneïns des Naphtols 440; Carboneïn des Resorcins 442.
Carbovaleraldin : Bild., Eig., Dampfd., Verh. 515.
Carboxamidobenzoësäureäthyläther : Darst. 751, 752; Eig. 751.
Carmin : anomale Dispersion 156.
Carnin : Darst., Zus., Eig. 845; Verb. 846; Umwandl. in Sarkin 846; Const. 847.
Carthamin : anomale Dispersion 156.
Caseïn : Einw. von Brom 836.
Cathartin : Vork. Zus. 820, 821.
Cathartinsäure : Vork. 820, 821.
Cellulose : Identität der Thiercellulose mit der Pflanzencellulose 789.
Cement : Kalk für hydraulischen Mörtel 1041; Scott's Cement 1042; Portlandcement 1048; Wesen der Hydraulicität von Mörteln 1050.
Cer : Atomgew., Formeln der Verb. 293; sp. W. 293.
Cerise : Zus. 1109.
Chabasit : Anal. 1159.
Chamillenöl, blaues : Verh., Zus. 808.
Chemosmose : 141.
Chinarinde : Prüfung 958.
Chinarinde, javanesische : Alkaloïdgehalt 825; Prüfung 826.
Chinarinde, neues Alkaloïd : Darst., Salze, Eig., Verh. 781.
Chinasäure : Vork. 807.
Chinidin : Eig. 958, 960; Scheid. vom Chinin 961.
Chinin : Fluorescenz 176; Verh. 780; Eig. 958, 960; Scheid. vom Chinidin 961.
Chinon : Const. 433.
Chinolin : Const. 755.
Chlor : Reibungscoëfficient 45; Affinität zum Wasserstoff 71; Einw. des Lichts 180; Sauerstoffverb. 225, 229; Werthigkeit 230; Best. 944; Darst. 1009, 1010.
Chloracetone : 580.
Chloracetylbenzol : Darst., Verh., Eig. 370.
Chloräthyl, Aethylchlorid : Reibungscoëfficient 46; Verdampfungswärme 67.
Chloräthyl : Darst., Siedep., sp. G. 382; Verh. gegen Chlor 383.
Chloräthylbenzol : Bild., Eig. 462.
Chloräthyliden, Aethylidenchlorid : Darst., Eig., Verh. 392.
Chloräthyloxyäthyliden, dreifach gechlortes : Darst., Eig. 513.
Chloral : Verh. gegen Essigsäureanhydrid, gegen Eisessig, gegen Trimethylamin 509; Verh. gegen Alkohole, gegen Amine 510; Verh. gegen Chlorbromphosphor 512.
Chloralacetamid : Eig. 510.
Chloralalkoholat : Verh. gegen Acetylchlorid 508; Schmelzp. 510; Verh. gegen Phosphorsuperchlorid 512 Const. 513.
Chloralamylalkoholat : Eig. 510.
Chloralbenzamid : Eig. 511.
Chloralcetylalkoholat : Eig. 510.
Chloraldehyd : Verh. gegen Ammoniak 507.
Chloraldehydalkoholat, vgl. α-Oxychloräther.
Chloralharnstoff : Darst., Eig. 511.
Chloralhydrat : Const. 510, 513; Schmelzp. 510; Darst. und Prüf. 512; Prüf. 948.
Chloralmethylalkoholat : Eig. 510.
Chloralum : als Desinfectionsmittel 1063.
Chloraluminium : Darst. und Eig. des Hydrats 285.
Chloraluminium, Aluminiumchlorid,

$Al_2Cl_6$ : Dissociation von Lösungen 114.
Chlorammonium : Gefrieren der Lösungen 80; Bild. von durchsichtigen Würfeln 275.
Chlorantimon, Antimonchlorür : Darst. 326; Einw. des Wassers 326, 327.
Chlorarsen, Arsenchlorür : Bild. 255, 256.
Chlorazotyl : Einw. auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen 357.
Chlorbaryum : Gefrieren der Lösungen 80, 84.
Chlorbenzoyl : Verh. 203; Verh. gegen Kaliumsulfhydrat 601.
Chlorbor, Borchlorid : Verh. gegen Phosphoroxychlorid 250, gegen Phosphorsäureanhydrid 251; Verh. gegen Schwefel 256.
Chlorbromjodhydrin : Bild., Eig. 402.
Chlorbromkohlenstoffe, $CCl_2Br_2$ und $C_2Cl_4Br_2$ : Darst., Eig. 259.
Chlorbromnitrin : Bild., Eig. 402.
Chlorbutyl : Darst. 372, 374, 413; Siedep., Eig. 372, 413; sp. G. 372, 415.
Chlorcalcium : Gefrieren der Lösungen 80.
Chlorchromsäure : Spectrum 171.
Chlorchroms. Kali : Verh. gegen Ammoniak 303.
Chlorcyan, Cyanchlorid, CyCl : thermochem. Unters. 79; Darst. 306.
Chloreisen, Eisenchlorid, $Fe_2Cl_6$ : Dissociation wässeriger Lösungen 111, 114; Farbenwechsel 149.
Chloressigäther : Darst. 728, (2).
Chloressigsäure : vgl. Monochloressigsäure.
Chlorgoldcyankalium : Bild. 345.
Chlorheptyl : Eig. 369.
Chloride : Verh. gegen Schwefelsäureanhydrid 219; Verh. gegen Phosphorchlorür 247.
Chlorilmenium : Zus. 292.
Chlorjodpropylen : Verh., Const. 405.
Chlorkalium : Gefrieren der Lösungen 30; Bild. von durchsichtigen Würfeln 275; Darst. 1017.
Chlorkalk : Prüf. 886.
Chlorkobalt : Farbenwechsel 148.
Chlorkobalt, Kobaltchlorür : Gefrieren der Lösungen 34.
Chlorkohlenstoff, anderthalbfach-, $C_2Cl_6$ : Verdampfung und Wiederverdichtung 88; Dampfspannung 38.
Chlorkohlenstoff, vierfach- : Einw. von Schwefel 259.
Chlorkohlenstoff, zweifach- : Spectrum 169.
Chlorkohlenstoffe : Derivate 395.
Chlorkupfer, Kupferchlorid : Gefrieren der Lösungen 80; Farbenwechsel 148, 149.
Chlorkyanmethin : Bild., Eig., salzs. und schwefels. Salz, Chlorplatinat 696.
Chlorlithium : Spectrum 174.
Chlormangan, Manganchlorür : Gefrieren der Lösungen 30.
Chlormethyl, Methylchlorid : Reibungscoëfficient 45.
Chlormuconsäure : Darst. 597.
Chlornatrium : Gefrieren der Lösungen 30; Spectrum 174; Vork. 1185, 1193.
Chlornatriumhydrat : Vork. 1185.
Chlornickel : Verh. gegen den galvanischen Strom 307; Darst. eines Doppelsalzes mit Chlorammonium 308.
Chlornickelammonium : Verh. gegen den galvanischen Strom 307, 808.
Chlornickel, Nickelchlorür : Gefrieren der Lösungen 34.
Chlorniob : Bild., Zus. 291.
Chlornitrobenzol : Bildungswärme 81; Verh. 431.
Chlornitrobenzole : Verh. 433.
$\beta$-Chlornitrophenol : Bild., Eig., Salze 470.
Chlornitroschwefels. Glycerin : Bild., Eig. 402.
Chloroform : Erstarrung 377; Nitrirung 377.
Chlorophyll : anomale Dispersion 158; Fluorescenzspectrum 175; Fluorescens 177; spectroskopische Unters. 177, 178; Einw. des Lichts auf Lösungen 186; Absorptionsspectrum 188.
Chlororcine : Bild., Eig. 480.
Chlorphosphor, Phosphorchlorür : Zers. durch Wasser 245; Verh. 246; Einw. auf Chloride und Anhydride 247.
Chlorpikrin : Bild. 377.
Chlorplatin, Platinchlorid : Reduction 345; Verh. gegen schweflige Säure 347.
Chlorplatin, Platinchlorür : Verh. gegen schweflige Säure 348.
Chlorplatinsäure : Neutralisationswärme 106.

Chlorplatinschweflige Säure : Salze 347.
Chlorpropyl : Darst., Siedep., sp. G., Eig. 372; Darst. 374.
Chlorpropyl, Propylchlorid : sp. V. und Ausdehnung 60.
Chlorpropylen, Propylenchlorid : Bild. 396.
Chlorquecksilber, Quecksilberchlorid, $HgCl_2$ : Reduction zu Chlorür 335; Verh. gegen Eiweifs bei Gegenwart von Chlornatrium 335.
Chlorquecksilber, Quecksilberchlorür, $Hg_2Cl_2$ : Bild. aus Chlorid 335.
Chlorsäure : Neutralisationswärme 106; Eig. 227; Hydrate 228.
Chlorsalylsäure : Bild. 433; Verh. 634, (4).
Chlorschwefel, zweifach- : Existenz 218.
Chlorsilber : Brechung und Dispersion 151; Reduction durch Wasserstoff 200; Const. 338; vier Modificationen 339; Verh. 340; Reduction 340; Scheid. von Brom- und Jodsilber 890.
Chlorsilicium, Siliciumchlorid, $SiCl_4$ : Verh. 268; Einw. auf Silicium 270.
Chlorsilicium, Siliciumchlorür : Bild. 270; Eig., Verh. 271.
Chlorsilicium, Siliciumsesquichlorid, $Si_2Cl_6$ : Darst., Eig., Verh. 270, 272.
Chlorstickstoff : Zersetzungswärme 72.
Chlorstrontium : Gefrieren der Lösungen 30, 34.
Chlortetracodeïn : Bild., Verh. 779.
Chlortolane : Darst., Eig., Verh. 458.
Chlorwasser : Prüf. 886.
Chlorwasserstoff, Salzsäure : Reibungscoëfficient 45; Neutralisationswärme 100, 104, 106; Elektrolyse 138; sp. G. wässeriger Lösungen 224; Einw. alkoholischer Salzsäure auf Cyan 358; Nachweis in Vergiftungsfällen 889.
Chlorwasserstoffs. Glycol : Verh. 392.
Chlorzinkammon : Bild., Zus. 312.
Chlorzinn, Zinnchlorid und Metazinnchlorid : Verh. 938.
Cholalsäure : Einw. von Phosphorchlorür 855; Einw. von Aetzkali 856.
Cholesterin : Einw. von Phosphorchlorür 856.
Chondrigen : Vork. 857.
Chrom : Darst. des krystallisirten 300; Best. in Erzen 920, 921.
Chromacichlorid : Verh. gegen Phosphorchlorür 248.
Chromalaun : in Rhombendodekaëdern 286; vgl. schwefels. Chromoxyd-Kali.
Chromate : vgl. die chroms. Salze.
Chromeisen : Zus. 1143.
Chromeisenstein : Aufschliefsung 920; Anal. 922.
Chromometrie : Anw. des Wolkenlichts bei der chromometrischen Wasseranalyse 870.
Chromoxychlorid : Darst. 306.
Chromoxyd : Neutralisationswärme 102, 104; Bildungswärme 110; Dissociation gelöster Verb. 114; Verh. gegen Kohlenoxyd 265.
Chromsäure : Neutralisationswärme 106; Elektrolyse 138; Farbenwechsel 148; Darst. 301; Eig. 302; sp. G. der Lösungen 302.
Chroms. Ammoniak, saures- : Farbenwechsel 148.
Chroms. Baryt : Farbenwechsel 147.
Chroms. Bleioxyd, basisch- : Farbenwechsel 147.
Chroms. Bleioxyd, einfach- : Farbenwechsel 147, 148.
Chroms. Chromoxychlorid : Darst., Identität 306.
Chroms. Kali, doppelt- : Farbenwechsel 148; optische Eig. 176; Wirkung des Lichts 202; Verh. gegen Phosphorchlorür 248, gegen Salpetersäure 303.
Chroms. Kali, neutrales : Gefrieren der Lösungen 30, 35; Farbenwechsel 148.
Chrysanissäure : Bild. 614, 748.
Chrysoberyll : Krystallf. 1143.
Chrysophanin : Vork., Darst., Eig. 821.
Chrysophansäure : Vork. 820, 821.
Cimbex-Larven : Zus. der Flüssigkeit 859.
Cimicifuga racemosa : Zus. 811.
Cinchonidin : Eig. 958.
Cinchonin : Verh. 780; Eig. 958.
Cinchonintrijodid : Eig. 768.
Citraconsäure : Verh. gegen Untersalpetersäure 594; Verh. 658.
Citramalsäure : Const. 593.
Citronenöl : Brechungsvermögen 153.
Citronensäure : Neutralisationswär[me] 106; Verh. gegen Bromwasserst[off] 597, gegen Jodwasserstoff 598; Vor[k.] 813; Prüf. auf Weinsäure 953; Bes[t.] 954.
Citronens. Thonerde : Darst., Eig. 286
Cochenille : Const. des Farbstoffs 1120

Codamin : Darst. 772.
Codeïn : Verh. gegen Schwefelsäure 777; Verh. gegen Brom- und Jodwasserstoffsäure 777.
Cöruleïn : Bild., Eig., Verh. 444.
Cöruleolactin : Zus. 1173.
Collidin : Vork. 822; Identität mit Aldehydin 823; Bild. 823.
Collodium : Beleuchtungsfähigkeit 175; Fluorescenz 176; Darst. von Collodiumpapier 1123.
Colloïdsubstanzen : neue Gruppe 527.
Columbit : Zus. 1163.
Comptonit : Vork. 1157.
Coniin : Synthese 771.
Coprosma grandifolia : Abwesenheit von Alkaloïden in der Rinde 825.
Corallin : anomale Dispersion 158.
Corallin, gelbes : vgl. Aurin.
Cordierit : Zus. 1183.
Coridin : Vork. 822.
Crocus Antimonii : Zus. 325.
Crotonsäure, feste : vgl. Tetracrylsäure.
Cumidin : dimethylirtes 707.
Cumidinsäure : Bild., Eig., Salze 638.
Curarin : Nachweis 961; Reactionen 963.
Curcuma : Fluorescenz der Tinctur 177.
Cyan : Reibungscoëfficient 46; Absorption durch Kohle 56; thermochem. Unters. von Cyanverbindungen 76; Spectrum 163, 165; Lösungsfähigkeit des flüssigen 357; Verh. gegen alkoholische Salzsäure 358; Cyanverb. des Berylliums 359.
Cyanacetone : 530.
Cyanammónium : thermochem. Unters. 78.
Cyanate : vgl. die cyans. Salze.
Cyanberyllium : Bild., Verh. 359.
Cyanbutyl : Darst., Siedep. 414; sp. G. 415.
Cyanessigsäure : Elektrolyse 552.
Cyangoldkalium : Verh. 845.
Cyanide : thermochem. Verh. 97.
Cyanin : anomale Dispersion 156; Verh. 755.
Cyankalium : thermochem. Unters. 78.
Cyannickelkalium : Verh. gegen den galvan. Strom 307.
Cyanoform : Verb. mit Jodquecksilber, Darst. 376.
Cyanplatinkalium : Additionsproducte 846.
Cyanquecksilber : thermochem. Unters. 78.
Cyansäure : Const. 360.
Cyans. Kali : thermochem. Unters. 79; Einw. auf essigs. Kobaltoxydul 811; Einw. von Natriumamalgam auf eine Lösung 360; isomeres Kaliumcyanat 361.
Cyanwasserstoff, Blausäure : thermochem. Unters. 77; Neutralisationswärme 106; Erk. 945.
Cymidin : dimethylirtes 707.

Dämpfe : Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper 38; Dampfspannung des Wassers 41; Spannkraft gesättigter Dämpfe 41; sp. V. gesättigter Dämpfe 42; Dampfdichtebestimmung 56.
Dambonit : Nitroverb. 800.
Dambose : Bild., Eig. 800; Nitroverb. 801.
Darmsteine, von Pferden : Zus. 860.
Datura Stramonium : Alkaloïdgehalt 819.
Dechenit : Vork., Eig. 1168.
Debydrodiazoresorcin, salzs. : Bild., Eig., Verh. 724.
Dekatylwasserstoff : Bild., Eig. 429.
Delphinfleischflüssigkeit : Zus. 844.
Deoxycodeïn : Bild., Verb., Verh. 778.
Deoxymorphin : Bild., Eig. 779.
Descloizit : Vork., Eig. 1168.
Desinfection : Chloralum als Desinfectionsmittel 1068.
Desmin : Zus. 1158.
Desoxybenzoïn : Const. 520.
Destillation : einander nicht lösender Flüssigkeiten 39; fractionirte 40.
Deuteropin : Darst., Zus. 778.
Dextrin : Verh. gegen Jod und Gerbsäure 789.
Diabantachronnyn : Formel 1160.
Diabas : Zus. 1203.
Diacetoncyanhydrin : Bild., Const., Eig., Verh. 530; Const. 532.
Diacetylchloralhydrat : Bild., Eig. 509.
Diacetyltrichloräthylidenglycol : Bild., Eig. 509.
Diäthyl : Bild. 419.
Diäthylaceton : Darst., Eig., Oxydation 524.
Diäthylamin : Bild. 695.
Diäthylbrenzcatechin : Bild. 622.

Diäthyldiacetsäureäther : Bild. 730.
Diäthyldiacetsäureamid : Bild., Verh., Const. 729.
Diäthylidenlactamidsäure : Bild., Darst. Kupfersalz 750; Eig. 751.
Diäthylphosphin : Bild. 760; Eig. 761; Salze 762.
Diäthylprotocatechusäure : Darst. 621; Eig., Salze, Verh. 622.
Diallag : Zus. 1145.
Diallyl : Bild. 407.
Diamant : Verh. in der Hitze 256; Vork., Bild. 1129; Krystallf. 1130.
Diamidoanthrachinon : Bild., Eig., Verh. 720, 721.
Dianilidothymochinon : Bild., Eig. 539.
Diaphorit : Krystallf. 1137.
Diazobenzol : Const. und Verh. 722.
Diazobenzolsulfonsäure : Verh. 722; Const. 723.
Diazoresorcin : Bild., Eig., Verh. 723.
Diazoresorufin : Bild., Eig., Verh. 724.
Diazotoluolsulfosäure : Darst. 619; Eig., Verh. 619, (1).
Diazoverbindungen : Const. 721; Verh. gegen schwefligs. Alkalien 722.
Dibenzoyl : versuchte Darst. 600.
Dibenzyl : Verh. 601.
Dibenzylharnstoff : Bild. 732.
Dibromacetamid : Bild. 551.
Dibromacetoorthotoluidin : Bild., Eig., Verh. 714.
Dibromamidobenzoësäure : Darst., Eig. 604.
Dibromanilin : Verh., Const. 708.
Dibromanthracen : Verh. 488.
Dibromanthracendisulfosäure : Salze, Verh. 681.
Dibrombenzoësäure : Darst., Eig., Salze, Verh. 602.
Dibrombenzol : Bild., Verh., Const. 430, 431.
Dibrombenzol, flüssiges : Darst., Eig., Verh. 446.
Dibrombenzolsulfosäure : Darst., Eig., Salze 663; Verh. 665.
Dibromdiäthylprotocatechusäure : Bild. 622.
Dibromessigsäure : Bild. 514, 838; Darst., Eig. 550; Salze, Aether 551.
Dibrommetatoluidin : Bild., Eig. 714.
Dibromnitrobenzoësäure : Darst., Eig., Salze 603; Verh. 604.
Dibromnitrobenzolsulfosäure : Bild., Salze 665.
Dibromnitrotoluole : Bild., Eig. 449, 450.
Dibrompseudocumol : Darst., Eig. 456.
Dibromsulfobenzid : Bild., Eig. 661.
Dibromthymochinon : Bild., Eig., Verh. 538.
Dibromtoluidin : Bild., Eig., Verh. 714.
Dibromtoluol : Darst., Eig. und Verh. von zwei isomeren 449; Bild., Schmelzp., Siedep. und sp. G. der sechs isomeren 450; Bild. Const. 715.
Dibutyl, normales : Bild., Siedep., sp. G. 369.
Dibutylamin : Bild. 699.
Dicarbopyridensäure : Bild., Zus., Eig., Salze 754.
Dichloracetin : Bild., Eig. 402.
Dichloraceton : Verh. 562.
Dichloracetone : Bild., Eig., Verh. 531.
Dichloräther : Verh. 386, 387, 388.
Dichloraldehyd : Verh. gegen Phosphorsuperchlorid 507.
Dichloranthracen : opt. Verh. 487; Darst., Eig., Verh. 487; Eig. 685, (2).
Dichloranthracendisulfosäure : Salze 680; Verh. 681.
Dichlorbromhydrine : Identität 401.
Dichlorchinon : Bild. 474.
Dichlordibrompropan : Bild., Eig. 405.
Dichlorhydrin : Darst. 403; Verh. 403; Bild. 408.
Dichlorjodhydrin : Bild., Eig. 401.
Dichlormethylschwefligs. Kalium : Verh. gegen Aetzkali 660.
Dichlornitrophenol : Bild. 469.
Dichlorphtalsäure : Darst., Eig., Anhydrid, Salze 633, 634.
Dichlorpropylen : Bild., Eig., Verh. 404.
Dichte : vgl. sp. Gewicht.
Dicyanbenzol, 1, 4 : Bild. 668.
Diffusion : der Quecksilberdämpfe 50; von Gasgemengen 51 bis 55; Demonstration der Diffusionserscheinungen von Gasen 193; Anw. für Zuckergewinnung 1078.
Digallussäureanhydrid : wahrscheinl. Identität mit Rufigallussäure 630.
Digitalin : 785.
Diglycolsäure : Const. 553.
Dihexyl : Bild., Eig. 368.
Dihydrotetraazoresorufin : salpeters. 725.

Dimethoxybenzoësäure : Darst., Eig., Salze 622.
Dimethyl : Verh. 549.
Dimethylaceton : Bild. 534.
Dimethyläthylcarbinol : Verh. 420.
Dimethylbenzol : Bild., Eig. 453.
Dimethylbrenzcatechin : Bild., Eig., Verh. 621.
Dimethylnornarcotin : Bild. 777.
Dimethylphosphin : Eig., Verh. 764.
Dimethylprotocatechusäure : Darst. 620; Eig., Salze, Verh. 621.
Dimethylpseudopropylcarbinol : Darst., Eig. 421.
Dinitroacetanilid : Darst., Eig., Verh. 709.
Dinitroacetnaphtalid : Bild., Eig., Verh. 718.
Dinitroanilin : Darst., Eig. 709.
Dinitroanisol : Bild. 614.
Dinitroanissäure : Verh. 748.
Dinitroanthracen : Verh. 489.
$\alpha$-Dinitroanthrachinon : Bild., Eig. Verh. 544.
Dinitroanthranilsäure : Bild. 748.
Dinitrobenzol : Bild.-Wärme 81, 82; Verh. 448.
Dinitrochlorkohlenstoff : Derivate 395.
$\beta$-Dinitrochlorphenol : Darst. 469, 470, 471; Verh. 470; Salze 471; Bild. 473, 474.
Dinitrocitraconanil : Darst., Eig., Verh. 709.
Dinitronaphtalin : Bild.-Wärme 82; Verh. 448.
$\alpha$-Dinitronaphtalin : Verh. 486.
Dinitrophenole, 2 isomere : Bild., Eig. 475.
Dinitrophtalsäure : Bild. 614.
Dinitrothymol : Bild., Eig., Verh. 483.
Dinitrotoluol : Bild.-Wärme 82.
Dinonylketon : Bild., Eig., Verh. 534.
Dioptas : Vork. 1156.
Diorit : Zus. 1204.
Dioxybenzoësäure, neue : Darst., Eig., 615; Salze, Aether, Verh. 616; 2,4-Dioxybenzoësäure : Darst., Eig., Salze 618; Const. 619.
Dioxylepiden : Darst., Eig., Verh. 461.
Dioxynaphtochinon : Darst., Eig. 541.
Dioxythymochinon : Bild., Eig. 539.
Diphenyl : Bild. 434; Darst. 457.
Diphenylallophansäureäthyläther : Bild., Eig. 362.
Diphenylallophansäureamyläther : Eig. 362; Bild. des geschwefelten 362.
Diphenylallophansäuremethyläther : Bild., Eig. 362.
Diphenylbiuret : Bild., Eig. 363; $\alpha$- und $\beta$- : Bild., Verh. 735, 736.
Diphenyldisulfos. Kalium : Verh. 457, 458.
Diphenylformen : versuchte Darst. 460.
Diphenylharnstoff : Bild. 363.
Diphenylmonosulfosäure : Darst., Salze 679.
Diphenylsulfoharnstoff : Verh. gegen salpetrige Säure 734.
Diplatindiamin : Zus. 354.
Diplatodiamin : Zus. 354.
Dipropylaceton : Bild. 534.
Dipropyl, normales : Darst., Eig. 368.
Dispersion : vgl. Licht.
Dissociation : wässeriger Eisenchloridlösungen 111; gelöster Verb. 114, 115; Dissociationsspannungen des carbamins. Ammoniums 115; Zeitdauer der Dissociation und Rückbild. des carbamins. Ammoniaks 116; Dissociation von Krystallen 118.
Disulfammons. Kali : Formel 234.
Disulfhydroxyazos. Kali : Formel, Eig. 234.
Disulfobenzoësäure : Verh. 615, 617; Darst., Eig. Salze 691.
Ditolyl : Bild. 451; Eig., Krystallf. 452.
Divinyl, $C_4H_6$ : Bild. 435.
Dodekan : Siedep. 369.
Dolerit : Eig., Vork., Zus. 1209.
Dolomit : Zus. 1175; Vork., Zus., Lösl. 1214.
Doppelschwefelsäure, Pyroschwefelsäure: Darst., Eig., Salze 217.
Druck : Wirkung auf chemische und physikalische Vorgänge 16.
Dünger : Best. des Stickstoffgehalts 891.
Dulcit : Bild. 790.
Dynamik : chemische 13.
Dynamit : Anw. 1032, 1033.
Dyslysin : Bild. 856.
Dyslyte : Bild., Eig. 753.

Ehlit : Vork., Zus. 1172.
Eier : Conserviren durch Kalkwasser 1069.
Eis : vgl. Wasser.
Eisen : Passivität 124; Spectrum 174; Apparat zur Verbrennung 199; Verh. gegen Kohlenoxyd 266; Einw. von Wasserdampf und Wasserstoff und

von Kohlenoxyd 294; volumetr. Best. 925; Best. neben Kupfer 935; Fortschritte der Eisenindustrie 989; Gewinnung 991; Bessemereisen 996 bis 999; verbranntes Eisen 1001; Vork. von gediegenem 1132.
Eisenalaun : in Rhombendodekaëdern 286.
Eisenantimoniat : Zus. 1174.
Eisenchlorid : vgl. Chloreisen.
Eisenglanz : Vork., Krystallf. 1141.
Eisenjodate : Darst., Zus. 298.
Eisenkies : Vork., Krystallf. 1135.
Eisenmangan : Anw. bei der Stahlfabrikation 995.
Eisenmennig : Darst. 1026.
Eisenoxyd : Neutralisationswärme 102, 104, 105; Dissociation gelöster Verb. 114; Verh. gegen Phosphorchlorür 250; Verh. gegen Kohlenoxyd 266; Einw. von Wasserstoff und Wasserdampf und von Kohlenoxyd 294; Darst., Eig., Zus. von Eisenoxydhydraten 296; Titrirung mittels Jodkalium 923; Trennung vom Nickel- und Kobaltoxydul 927; Scheid. vom Uranoxyd 941; Gewinnung, Anw. 986.
Eisenoxydul : Neutralisationswärme 101, 104; Verh. gegen Kohlenoxyd und gegen Kohlensäure 267.
Eisenoxyduloxyd : Farbenwechsel 146, 148; Einw. von Wasserstoff und Wasserdampf und von Kohlenoxyd 294.
Eisensäure : Zus. 299.
Eisens. Baryt : Darst., Anal. 299.
Eisenspath : Vork., Zus. 1176; Pseudom. 1190.
Eisensubcarbonat, sogenanntes : Zus. 298.
Eisenzinkspath : Vork., Zus. 1176.
Eiweifs : vgl. Albumin.
Eiweifskörper : Einw. von Brom 836; Umwandl. in Harnstoff 842; vgl. auch die einzelnen.
Eklogit : Vork., Zus. 1202.
Elasticität : des Kautschuks 21.
Elektricität : Contacterregung von Metallen 121; von Schwefelmetallen 122; Leitungsvermögen von Schwefelmetallen 123; Spannungsreihe der Metalle in Schwefelalkalien 123; Elektricitätsentwicklung beim Lösen von Salzen 113; Passivität 124; galvanische Ketten 125 bis 130; Einflufs der Gröfse der Elektrodenplatten 125; elektromotorische Kraft von neun verschiedenen Elementen 125; Oxydationsmittel für den Wasserstoff an der negativen Platte 125; Flüssigkeiten zur Zusammenstellung neuer Elemente 127, des Bunsen'schen Elements 128; Vermeidung der Thonzelle in letzterem 128, in der Daniell'schen Batterie 129; Leclanché'sche Kette 129; Grove'sches Element 130; Thermoketten 130; zwischen Metallen und Flüssigkeiten stattfindende thermoëlektrische Wirkung 131; Elektrolyse 132 bis 141; Theorie der Elektrolyse und der Elektricitätsleitung in Flüssigkeiten 132; Einflufs der Oberflächenreinheit auf die Elektrolyse 136; Wärmevorgänge bei der Elektrolyse 137; synelektrolytische Erscheinungen 138; metaelektrolytische Erscheinungen 139; Elektrocapillarwirkungen, Chemosmose 141; Fortführung von Salzen durch elektrische Entladungen 142; Einflufs der elektrischen Entladungen auf vegetabilische Gewebe 143; Wirkung des Magnetismus auf die elektrische Entladung 144; Apparate für elektrochem. Experimente 199; Erhitzen des Quecksilbers durch den galvanischen Strom 199; elektrochem. Auffassung 201; der elektrische Strom zur Scheid. und Best. einiger Metalle 864.
Elemente : periodische Gesetzmäfsigkeit 5; System der Elemente 9; Werthigkeit 10; Dichtigkeit 57.
Ellagsäure : Bild. 629, 790; Const. 629, (1).
Ellags. Ammonium : Bild. 627.
Ellags. Kalium : Bild. 627.
Ellags. Natrium, saures : Bild. 627.
Emanationen : Zus. 1220.
Energie : und Phlogiston 61; Energiedifferenz des Natriumphosphats bei verschiedenem Gehalt an Krystallwasser 118; vgl. Wärme.
Eosit : Vork., Eig., Krystallf. 1167.
Epidot : Const. 1153; Vork. 1154.
Epidotfels : Vork., Zus. 1202.
Epistilbit : Vork., Eig., Zus. 1157.
Erde : Absorption von Gasen durch Erdbestandtheile 1059; efsbare 1074, 1155.
Erdharz : Vork., Eig., Zus., Verh. 810.

Ernährung : Stickstoffausscheidung 848; Eiweifsumsatz 849; Stoffwechsel 849; Stoffumsatz beim Hungern 850; Ernährung des Muskelgewebes 851.
Ersbyit : Zus. 1152.
Erstarren : Best. der Erstarrungstemperatur bei den Fetten 25.
Erucasäure : Vork. 807; Verh., Bleisalz 808.
Erythrit : Darst. und Eig. von Derivaten 417.
Erze : Verschlackung 944; Zugutemachen chilesischer Silbererze 978; Extraction des Goldes und Silbers aus geschwefelten und arsenschwefligen Blei- und Kupfererzen 979; Rösten schwefelhaltiger Erze 980; nasse Verarbeitung schwefelhaltiger Erze 982; Entfernung der Phosphorsäure aus Eisenerzen und des Phosphors aus Roheisen 990.
Erzlagerstätten : 1194.
Eserin : Farbstoff daraus 788.
Essig : Fabrikation aus Wein 1086.
Essigpiperidiniumchlorid : Bild., Eig., Verh. 787.
Essigpiperidiniumoxydhydrat: Bild., Eig., Krystallf., Verh., Verb. 787.
Essigsäure : Gefrieren der Lösungen 33; Neutralisationswärme 106; Elektrolyse 139; Bild. 375, 547, 856; Siedep., sp. G. 548; Schwefelätherderivate 553.
Essigsäureäthyläther : Darst., Siedep., sp. G. 382.
Essigsäurebutyläther : Darst., Siedep., Eig. 373, 414; sp. G. 373, 415.
Essigsäurehexyläther : Darst., Eig. 421.
Essigsäureoctyläther : Vork. 420.
Essigsäure-Phenoläther : Bild. 475.
Essigsäure-Trimethylenäther : Bild., Eig. 408.
Essigs. Calcium : Destillation mit butters. Calcium 532.
Essigs. Kali : Elektrolyse 549.
Essigs. Kobaltoxydul : Verh. gegen cyans. Kali 311.
Essigs. Natron : Gefrieren der Lösungen 35; Verb. mit Wasser 548; Verh. und Anw. 1028.
Essigs. Nickel : Verh. gegen den galvan. Strom 307.
Essigs. Silber : Doppelsalz mit isobutters. Silber 375.
Essigs. Thonerde : Darst., Eig. 285.
Essigs. Zinkoxyd : Elektrolyse 139.
Eugenol : Const., Verh. 623.
Eugenoläthyläther : Siedep., Verh. 623.
Eugenolmethyläther : Siedep., Verh. 622.
Eulyte : Bild., Eig. 753.
Excremente, von Fledermäusen : Zus. 860.
Explosive Körper : Unters. und Anw. 1028; Aufbewahrnng 1034.

Färberei : Fixirmittel, Beizen 1103; Darst. von Albumin aus Fischeiern 1103; Wollwäscherei und Färberei 1104; Schwarzfärben und Beschweren der Seide 1104; Färben mit Jodgrün 1109; Amaranthfarben von Wolle 1109; Färben von Papier u. s. w. mit Anilinfarben 1111; Abziehen von Anilinfarben von Geweben 1112; Druckfarben mit künstl. Alizarin 1115; Verarbeitung der Abwässer von Krappfärbereien 1116.
Färbung : trüber Medien durch die sog. farbige Photographie 183.
Fahlerz : Krystallf., Zus. 1137.
Farbe : der Körper 144, der schwarzen Bergkrystalle 144, der Metalle 145; Farbenwechsel durch Erhitzung 146; Farbenveränderung des Jodsilbers 200; Lüsterfarben auf Metallen 1004.
Farbstoffe : quantitative Best. durch Lichtabsorption 189; Phenolfarbstoffe 438; Farbstoff durch Einw. von Schwefelsäure auf Opiansäure 637; Bild. eines violettrothen Farbstoffs 721; Farbstoff aus Eserin 788; Erk. 967; Indigo 1105; chinesisches Grün 1106; Molybdänblau 1107; Theerfarben 1107; Colorimeter 1107; Anilinfarben 1108; Leukanilin 1108: Jodgrün 1109; Anilinschwarz 1110; Werthbest. der Anilinfarbstoffe 1112; Palatin-Orange, Indulin 1113; Anthracenfarben, künstl. Alizarin 1113; Krappfarben 1116; Aurin, Corallin 1118; Rosolsäure 1120; Cochenille 1120.
Feldspath : Zus., Krystallf. 1148; Zus. von Kalknatronfeldspathen 1149, von Orthoklasen 1150, 1151.
Felsitporphyr : Zus. 1204.
Fergusonit : Zus. 1164, 1165.
Fermente : Verh. der Milchsäurefermente 828; Bild. 830, 831.
Ferridcyanberyllium : Bild., Eig. 359.

Ferridcyankalium : Darst. 358; Verh. der wässerigen Lösung gegen Sonnenlicht 358.
Ferrocyan : volumetr. Best. 925.
Ferrocyanberyllium : Darst., Eig. 359.
Ferrocyankalium : Farbenwechsel 149.
Ferrocyankupfer : Farbenwechsel 146.
Fette : Best. des Erstp. 25; Schmelzp. und Erstp. des Muskatnufsfetts 26; Entfernung der riechenden Stoffe 1071; Extrahiren von thierischen Fetten 1072; Reinigung von Talg 1072; Extrahiren durch Canadol 1099.
Feuer : Buntfeuer 1036.
Fibrin : Einw. von Brom 836; Umwandl. in Harnst. 842.
Firnifs : Darst. 1099.
Flamme : reciproke Flammen 194; Demonstration des Tönens derselben 195.
Fledermaus : Zus. der Excremente 860.
Fleisch : Stickstoffgehalt 848; Anal. 944; Conserviren durch Carbolsäure 1069; Unschädlichkeit des Fleisches von pestkrankem Rindvieh 1069.
Fleischextract : Bestandtheile 847.
Fleischflüssigkeit des Delphins : Zus. 844.
Flintglas : Fluorescenz 175.
Flüssigkeiten : Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander 18; Leidenfrost'scher Tropfen 19; Dampfgleichgewicht an Flüssigkeitsoberflächen 21; Siedep. von Flüssigkeitsmischungen 39; Destillation einander nicht lösender Flüssigkeiten 39; Best der Dichte 58; sp. V. und Ausdehnung von Flüssigkeiten 60; Verdampfungswärme sehr flüchtiger Flüssigkeiten 66; Wärmeleitung in geschichteten Flüssigkeiten 69; thermoëlektrische Wirkung zwischen Metallen und Flüssigkeiten 131; Brechungsvermögen mehrerer Flüssigkeiten 153.
Fluoresceïn, Phtaleïn des Resorcins : Bild., Eig. 441.
Fluorescenz : isochromatische, hypochromatische 175; vgl. Licht.
Fluorescin : Phtalin des Resorcins 441.
Fluorilmenium : Verb. 288, 292.
Fluorniob : Verb. 288, 292; Zus. 292.
Fluorschwefel : Bild., Eig. 213.
Fluorsilber : Verh. 842.
Fluorsilicium, Siliciumfluorid : Verh. 268; Einw. auf Silicium 270.
Fluorsilicium, Siliciumfluorür : Bild. 270; Eig., Verh. 272.
Fluorsiliciumsäure : Neutralisationswärme 106.
Fluorwasserstoff, Flufssäure : Neutralisationswärme 106; Best. 890.
Flufsspath : Phosphorescenz 191.
Formamid : Bild. 360.
Formeln : Structurformeln 10.
Frangulinsäure : Verh. 492.
Frieslebenit : Krystallf. 1137.
Fruchtsäfte : Prüfung 966.
Fuchsin : anomale Dispersion 154, 159.
Fucusol : Verh. 594.
Fumarolen : 1220.
Fumarsäure : Salze 579.

Gabbro : Zus. 1203.
Gadolinit : Vork., Krystallf., Eig. 1146.
Gährung : Wesen derselben 827; Gallussäuregährung 828; Gährungsproducte, directe und indirecte 828; Alkoholgährung 829, 832, 833, Einflufs der Temperatur auf dieselbe 832; Essiggährung 829, 831; neue Gährungstheorie 832; Buttersäuregährung 834.
Gänge : 1195.
Gahnit : Vork., Krystallf., Zus. 1142.
Gaize : Anw. 1017.
Galbanumöl : Verh., Zus. 809.
Galleïn, Phtaleïn des Pyrogallols : Bild., Zus. 442; Eig., Verh. 443.
Gallin : Bild., Eig. 443.
Gallussäure : Verh. 627; Bild. aus Gerbsäure 630.
Gallussäureäther : Verh. 630.
Gallussäureäthyläther : Darst., Eig. 625; Verh. 626.
Galvanoplastik : Anw. 1006.
Gase : Theorie derselben 43; Grundgleichung der dynamischen Gastheorie 43; innere Beschaffenheit 44; innere Reibung 44, 46; dynamische Theorie 46; Wärmeleitung 47; Einströmung 47; Avogadro'sches Gesetz 47; Diffusion von Gasgemengen 51; Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit 55; Absorption durch Kohle 56; sp. W. 65; Wärmewirkungen bei Ausdehnung und Zusammendrückung von Gasen 66; Lösungswärme 67; Erkaltung und Wärmeleitung 67; brechende Kraft 153; Demonstration der Diffusionserscheinungen 193; Best.

gasförmiger Explosionsproducte 869; Apparat zur Messung der Dichte 973; Gasabsorptions- und -waschapparat 972; Absorption von Gasen durch Erdbestandtheile 1059.
Gefrieren : vgl. Wasser und Lösungen.
Geraniën : Bild., Eig., Zus., Dampfd., Verh. 805.
Geraniol : Vork., Zus., Eig. 803; Verh. 804; Chlorid, Bromid, Jodid, Cyanid, Rhodanid, Aether 805; Sulfid 806; Const. 806.
Geraniumöl : Eig., Bestandtheile 803.
Gerbsäure : Bild., Verh., Const. 628; Bleisalze 629; Umwandl. in und Beziehung zur Gallussäure 630; Best. 954.
Gerbstoff : vgl. Gerbsäure.
Gerstenpflanze : Unters. 811.
Gerüche : Classification 870.
Gespinnstfaser : Untersch. 1103.
Gesteine : Classification 1193; Bild. der geschichteten 1194; eruptive, vulkanische 1207.
Getreide : Aufbewahrung 1075.
Gewebe : Einfluſs der elektrischen Entladungen auf vegetabilische Gewebe 143.
Gewicht : Dichtigkeitsmaximum von Salzlösungen 31; Dampfdichtebestimmung 56; Dichtigkeit der Elemente und ihrer Oxyde 57; Best. der Dichte von Flüssigkeiten 58; Dichtigkeit von Salzlösungen 58; Veranschaulichung von Gewichtsabnahme und -zunahme 197.
Glammgesteine : 1195.
Glas : Fluorescenz von Kronglas und Flintglas 175; optische Eig. des Uranglases 176; Barytglas 1053; altjüdisches Glas 1054; Uranglas 1055; Goldrubinglas 1055; Versilberung 1058; Aetzung 1059.
Glimmer : Eig., Zus., Anw., Vork. 1155.
Gluconsäure : Basicität 598, 599; Verh. 839.
Glucosophosphorsäure : Bild., Salze 802.
Glutaminsäure : Bild. 737.
Gluten : Umwandl. in Harnstoff 842.
Glycerin : therm. Verh. gegen Basen 83; Siedep. 398; Lösl. einiger Medicamente in demselben 398; Verh. gegen Chlorcalcium 398; Derivate 401.
Glycerinäther : Bild. 399; Eig. 400, 401.
Glycerinsäureäthyläther : Darst., Eig., Verh. 568.
Glycocholsäure : Darst. 854.
Glycogen : Darst., Eig., Verh. 843; Vork. 844.
Glycolamidsäuren : Const. 553.
Glycoldinitrin : Darst., Eig. 398.
Glycolinsäure : Bild. 554.
Glycolsäure : Bild. 390, 554.
Glycolsäureäthyläther : Darst., sp. G. 553.
Glycolylmethylguanidin : Bild., Zus., Eig., Verh. 700.
Glycyrrhicin : Darst. 802.
Gmelinit : Krystallf. 1159.
Gold : Spectrum 174; Amalgamation 344, 975; Reduction 344; Prüf., Best. in Erzen 948; Reinigung und Zus. des Mühlgolds 976; Scheid. von Silber 977; Extraction aus geschwefelten und arsenschwefligen Blei- und Kupfererzen 979; Vork., Zus. 1131.
Goldoxyd : Neutralisationswärme 102, 104.
Goniometer : 5.
Granat : Zus. 1153.
Granit : Eig., Bild., Zus. 1200.
Granulit : Zus. 1200.
Graphit : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122; Apparat zur Verbrennung 199; Vork. 258; Zus. 1130.
Grün, chinesisches : Darst. 1106.
Guanidin : Bild. 700.
Guanin : Const. 727.
Guarinit : Krystallf. 1160.
Gummi : therm. Verh. gegen Basen 84.
Gummisaure Salze : sogenannte 796.
Guſseisen, Roheisen : Best. des Schwefels 880, 882, des Schwefels und Phosphors 881, des Phosphors allein 882; Best. des Siliciums 914; Darst. 989; Puddelproceſs 993.
Gutta-Percha : Vork., Gewinnung, Eig. 811; Färben mit Anilinfarben 1111.
Gyps : Krystallf. 1180.

Haarkies : Zus. 1135.
Hämatin : anomale Dispersion 158.
Hämatit : Vork., Bild. 989.
Halogene : Sauerstoffverb. 225, 229, 230; Werthigkeit 230.

Haloïde : Best. 944.
Haloïdsalze : chem. und mechan. Einw. des Lichts auf die Silberhaloïdsalze 181.
Hamateïn : Bild., Eig., Verh. 485.
Hämatoxylin : Verh. 484.
Hammerschlag : Zus. 296.
Harmotom : Zus. 1159.
Harn : Prüfung auf Zucker 967; Anal. 969; Erk. und Best. von Indican 969.
Harnsäure : Const. 727.
Harnstein : Zus. 859.
Harnstoff : Verh. gegen salpetrige Säure 731; substituirte Harnstoffe 732; Sulfoharnstoffe 732 bis 734; Bild. aus Eiweifsstoffen 842.
Harz : Färben mit Anilinfarben 1111; Vork., Zus. 1187, 1188.
Hefe : Bild. 827, 831; Ernährung des Bierhefepilzes 833; Hefenasche 835; Hefenfett 836.
Hekdekan : Siedep. 369.
Helicin : Verh. gegen Phosphoroxychlorid 802.
Hemiëdrie : Bezeichnung 1.
Hendekatylen : Bild. 429.
Hendekatylwasserstoff : Bild. 429.
Heptan : Bild., Eig. 428.
Heptan, aus Steinöl, normales : Eig. der Derivate 369; Siedep. 369.
Heptylalkohol, primärer und secundärer : Bild., Siedep. 369.
Heptylen : Bild. 424.
Heracleum giganteum : Bestandth. des Oels 420.
Herschelit : Krystallf., Zus. 1159.
Hesperiden : Vork., Oxydationsproducte 806.
Heulandit : Vork., Eig., Zus. 1157.
Hexacetyläsculin : Bild. 801.
Hexahydrophtalsäure : Darst., Eig. 636; Bild., Eig., Bleisalz, Const., Verh. 653.
Hexamidoalbuminsulfonsäure : Bild., Eig., Zus., Verh. 841.
Hexan : Vork., Verh. 367; Bild., Eig., Verh. 368; Siedep. 369; Bild., Eig. 428.
Hexanitroalbuminsulfonsäure : Bild., Eig., Zus., Verh. 840.
Hexylalkohol : Darst., Eig. 420; Jodid, Aether 421; Bild. 791.
Hexylwasserstoff : Bild. 423.
Hibiscus esculentus : Unters. der Samen 815.
Holz : Producte der trocknen Destillation insbes. von Eichenholz 1090; Conservirung 1101; Zus. von fossilem 1191.
Hornblende : Eig. 1145.
Hüttenbetrieb : Freiberger 983.
Humit : Krystallf. 1161.
Humus : Verh. 1062, 1063.
Humussubstanz : Bild. 837; Einw. 1193.
Hyacinth : Eig. 1141.
Hydantoïnsäure : 746.
Hydracrylsäure : Eig. 563; Const. 564.
Hydrazulmbioxin, Mykomelinsäure : Bild., Eig. 740; Const. 741.
Hydrazulmin : Bild., Zus., Verh. 739; Const. 741.
Hydrazulmoxin : Bild., Zus., Identität mit Azulminsäure 739; Verh. 740; Const. 741.
Hydroamidotetrazoresorufin : salzsaures 725.
Hydrobenzoïn : Bild., Eig. 517; Verh. 518; Const. 520.
Hydrochinon : Verh. 442.
Hydrocotarnin : Darst. 773; Eig., Verh. 774.
Hydrodiazoresorufin, salzs. : Bild., Eig., Verh. 724.
Hydroimidotetrazoresorufin : Bild. 726.
Hydromagnesit : Vork., Eig., Krystallf. 1178.
Hydrothymochinon : Zus. 537; Bild., Eig. 538.
Hydroxylamin : Chlorhydrate 693.
Hypersthen : Zus., Identität mit Brookit 1145.
Hypersthenfels : Zus. 1202.
Hypochlorit : Vork., Zus. 1147.
Hypogallussäure : Verh. 638.

Idokras : Zus. 1153.
Ilmenchlorid : Zus. 292.
Ilmenfluorid : Zus., Verh. 292.
Ilmenige Säure : Zus. 292.
Ilmenium : Vork., Trennung von Niobium, Verh., Darst. der Säure 287; Darst., Atomgew., Eig., Verh. 292.
Ilmenoxyd, blaues : Zus. 292.
Ilmenoxyd, braunes : Zus. 292.
Ilmenoxyd, grünes : Zus. 292.
Ilmensäuren : Natronsalze 289.
Ilsemannit : Vork., Eig., Bild. 1167.
Indican : Erk. und Best. 969.
Indigcarmin : anomale Dispersion 156.

Indigo : anomale Dispersion 156; Synthese 756; Lösl. 757; Darst. von Indigcarmin 1105; sp. G. und Farbstoffgehalt 1105; Darst. von Blaupapier 1106.
Indigotin : Lösl. 757.
Indium : Wärmeentwickelung bei der Oxydation 78; Atomgew. 812.
Indiumoxyd : Darst. 818.
Indol : Const. 755.
Indulin : 1118.
Inosit : Vork. 799.
Iridium : hexatomige Verb. 854; Iridiumäthylenverb. 855.
Isäthionsäure : methylirte 655.
Isobrombenzolsulfosäure : Verh. 662.
Isobuttersäure : Bild. 375; Darst. 421, (3).
Isobuttersäurechlorid : Darst., Eig. 421, (3).
Isobutters. Silber : Doppelsalz mit essigs. Silber 375.
Isobutylaldehyd : Bild. 416.
Isobutylalkohol : Reindarst. 397.
Isobutylameisensäure : Darst., Eig., Salze 580.
Isobutylcyanür : Darst., Eig. 580, (2).
Isobutylenbromid : Verh. 416.
Isobutyljodid : Siedep. 398; Eig. 580, (2).
Isodicyansäureäther : Darst., Eig. 861.
Isodinaphtyl : 487.
Isohydrobenzoïn : Bild., Eig. 517; Verh. 518.
Isonaphtoësäurealdehyd : Darst., Eig. 522.
Isophtalsäure : Darst. aus Monobrombenzoësäure 684; Eig., Methyläther 685; Eig. 686.
Isopropylalkohol : Bild., Eig. 422; Jodür 422; Benzoësäureäther 423; Bild. 791.
Isopropylchlorid : Verh. gegen Chlor 396, gegen Brom 397.
Isopropyljodid : Darst. 405.
Isopyromellithsäure : ist ein Gemenge 650.
Isoschwefelcyankalium : Bild., Eig., Verh. 364.
Isotetrachlordiacetoncyanhydrin : Bild., Eig. 581; Const. 582.
Isotoluylenalkohol : Darst., Eig., Essigäther, Verh. 465.
Itaconsäure : Elektrolyse 594; Verh. 657.
Japanwachs : Schmelzp. und Erstp. 26.
Jod : anomale Dispersion 154, 158; Absorption von Lichtstrahlen durch Joddampf 172; Einw. auf unlösliche Sulfide 212; Verh. gegen Schwefelsäureanhydrid 219; Verunreinigung durch Jodcyan 224; Verh. gegen Blutlaugensalz 225; Sauerstoffverb. 227, 229; Werthigkeit 230; Gewinnung 1009, 1010.
Jodacetamid : Bild., Eig. 728.
Jodacetyl : Einw. von Silber- und Kupferstaub 547.
Jodäthyl : Erstarrung 377; Darst., Siedep., sp. G. 382; Verh. gegen alkoholische Kalilösung 383; Verh. gegen schwefels. Silber 655.
Jodallyl : Verh. 408.
Jodallylquecksilber : Darst., Eig., Verh. 406.
Jodanisol : Bild., Verh. 475.
Jodblei : Farbenwechsel 147, 148.
Jodbutyl : Darst., Siedep., Eig. 372, 413; sp. G. 372, 415.
Jodcadmium : Gefrieren der Lösungen 34.
Jodchroms. Kali : Darst., Eig. 806.
Jodcyan : thermochem. Unters. 79; Verunreinigung des Jods durch Jodcyan 224.
Jodfluor : Bild., Eig., Verh. 224.
Jodgoldcyankalium : Bild., Eig. 845.
Jodisobutyl, Isobutyljodür : Siedep. 398.
Jodisopropyl : Darst. 405; Bild. 422.
Jodkalium : Gefrieren der Lösungen 30; Ungiftigkeit 851.
Jodkupfer, halb- : Farbenwechsel 146.
Jodmethylen, Methylenjodid : Darst. 376.
Jodnatrium : Gefrieren der Lösungen 30.
Jodnitrobenzol : Verh. 481, 483.
Jodochroms. Kali : Bild., Eig., Verh. 806.
Jodoform : Verh. 379, gegen schwefels. Silber 654.
Jodpropyl, Propyljodür : Darst., sp. G., Eig. 372; Siedep. 372, 398.
Jodquecksilber, halb- : Farbenwechsel 147.
Jodsäure : Darst., Eig. 227; Hydrate 228.
Jodsalylsäure : Bild., Eig. 608.
Jods. Eisen : Darst., Zus. 298.

Jods. Kali : Verh. im Thierorganismus 851.
Jodschwefelsäure : Darst., Salze 216.
Jodschwefels. Natron : Darst., Zus., Eig. 216.
Jodsilber, halb- : Farbenwechsel 147; Brechung und Dispersion 151; Verh. gegen Licht 181 bis 183; angebliche Farben- und Durchsichtigkeitsänderung 184; Farbenveränderung 200; Verh. 341; Scheid. von Chlor- und Bromsilber 890.
Jodwasserstoff : Neutralisationswärme 106; Elektrolyse 138, 140; sp. G. wässeriger Lösungen 223, 224.
Jodwasserstoffs. Allylen : Verh. 409.
Juglans regia : Zus. der Rinde und Hülse 813.
Julianit : Vork., Zus., Krystallf. 1137.

Kainit : Vork., Zus., Anw. 1017; Vork., Krystallf., Zus. 1183.
Kali : Gefrieren der Lösungen 30; Neutralisationswärme 100, 101, 104; Scheid. von Natron 916.
Kali-Alaun : vgl. schwefels. Thonerde-Kali.
Kali-Eisenalaun : vgl. schwefels. Eisenoxyd-Kali.
Kalium : Werthigkeit 231; Lösl. in Ammoniak 232; Bild. und Zus. eines Amalgams 333.
Kaliumamidochromat : Bild., Zus., Eig., Verh. 304.
Kaliumbromchromat : Darst., Eig. 306.
Kaliumgoldcyanür : Verh. 345.
Kaliumjodchromat : Darst., Eig., Verh. 306.
Kaliumplatincyanür : Additionsproducte 346.
Kalk : Neutralisationswärme 101, 104; Best. 918; Kalkofen 1017; für hydraulischen Mörtel 1041.
Kalkhydrat : abnehmende Lösl. und Dissociation 114.
Kalkmergel, grauer : Stickstoffgehalt 237.
Kalksinter : Zus. 1175.
Kalkspath : Beleuchtungsfähigkeit 175; Krystallf. 1175.
Kalkstein : Vork., Zus. 1212.
Kaolin : Feuerfestigkeit 1040.
Kartoffel : Best. des sp. G. 1075; Conservirung 1075.
Kautschuk : Elasticität 21, 23; Ausdehnung 23; Wärmeentwickelung beim Ausziehen 23; Einfluſs der Wärme auf die Elasticität 23; Vork., Gewinnung, Eig. 811; Färben mit Anilinfarben 1111; Lichtempfindlichkeit 1126.
Kieselsäure : Neutralisationswärme 106; techn. Anw. von Kieselguhr 1017; Vork. 1207.
Kieselsäureäther : Reductionsproducte 493.
Kieselzink : Zus. 1156.
Kieserit : Eig., Krystallf., Zus. 1181.
Killas : Vork., Zus. 1197.
Kleie : Producte der sauren Gährung der Weizenkleie 547.
Knochen : Lösl. des Knochenmehls und der Knochenasche in kohlensäurehaltigem Wasser 277; Verh. der Knochenasche gegen schweflige Säure 279; Zus. von fossilen 1191.
Knochenkohle : bei der Zuckerfabrikation 1079; Thierkohle : Best. des Einfach-Schwefelmetalls 886.
Kobalt : Spectrum 174; Verh. gegen Kohlenoxyd und Kohlensäure 266; Atomgew. 309; ammoniakalische Kobaltverb. 309; Scheid. von Nickel 930; Untersch. von Zink, Mangan und Nickel 930; Kobaltschicht auf Metallen 1005.
Kobaltblau : Wesen der blauen Farbe des Kobaltultramarins 1022.
Kobalt-Boraxglas : anomale Dispersion 159.
Kobaltglanz : Krystallf. 1134.
Kobaltoxyd : Neutralisationswärme 101, 104, 105; Verh. gegen Kohlenoxyd 265.
Kobaltoxydul : Scheid. von Eisenoxyd 927.
Kobalttriamin : Einw. von Jod 311.
Königswasser : Einw. der Dämpfe desselben auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen 357.
Körper : Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper 38; Ausdehnung fester Körper 61.
Kohle : Verbrennungswärme von Kohlen 1087; Ofen zum Verbrennen von Kohlenstaub 1089; Colorimeter, Lactometer 1107; Kohle im Contact mit Basalt 1209.

Kohlehydrate : Anilide 798.
Kohlenoxyd : Reibungscoëfficient 45; Spectrum 163, 164; Einw. auf Metalloxyde und auf Metalle 265.
Kohlenoxydcyanür : Darst.-versuch 860.
Kohlenoxysulfide : Möglichkeit zweier isomerer 264.
Kohlensäure : Neutralisationswärme 106; Spectrum 163; physikalisches Verh. 43; Reibungscoëfficient 45; Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit 55; Absorption durch Kohle 56; Verdampfungswärme 67; Erkaltung und Wärmeleitung 67; Verbindungswärme mit Basen 91; Veranschaulichung der Volumverdoppelung bei Umwandl. in Kohlenoxyd 197; Apparat zur Reduction 199; Verh. gegen verschiedene Metalloxyde 265; Kohlensäuregehalt der Luft in öffentlichen Gebäuden 267; Darst. 268; Best. im Brunnenwasser 873; Best. im Leuchtgas 914, in den Saturationsgasen der Zuckerfabriken 914.
Kohlens. Ammoniak, neutrales : therm. Verh. 92, 93.
Kohlens. Ammoniak, zweifach-, Ammoniumdicarbonat : therm. Verh. 92, 94.
Kohlens. Baryt : Bild.-wärme 110.
Kohlens. Blei : Bild.-wärme 107, 110.
Kohlens. Eisenoxyd : Bild.-wärme 110.
Kohlens. Eisenoxydul : Bild.-wärme 108.
Kohlens. Kali : Gefrieren der Lösungen 30; Darst. aus Wollschweiß 1017.
Kohlens. Kali, neutrales : thermochem. Verh. 93.
Kohlens. Kali, zweifach-, Kaliumdicarbonat : thermochem. Verh. 93.
Kohlens. Kalk : Bild.-wärme 108; Isomorph. mit Natronsalpeter 275; Vork., Zus. und Verh. eines Hydrats 276.
Kohlens. Kupferoxyd : Bild.-wärme 110.
Kohlens. Magnesia : Bild.-wärme 108.
Kohlens. Natron : Darstellung übersättigter Lösungen 36; Darst. 275; Best. neben Natron 918.
Kohlens. Natron, doppelt-, Natriumdicarbonat : Zus. des käuflichen 275.
Kohlens. Natron, neutrales : thermochem. Verh. 93.
Kohlens. Salze : thermochem. Verh. 92, 96, 97.
Kohlens. Silber : Bild.-wärme 111.
Kohlens. Strontian : Bild.-Wärme 110.
Kohlens. Thallium : Einw. auf Platincyankalium 817.
Kohlens. Zinkoxyd : Bild.-wärme 109.
Kohlenstoff : Spectrum 167, 169; Verbrennung 258; Best. 913.
Kohlenstofftetrabromid : Darst., Eig., Verh. 379 bis 380.
Kohlensulfid, CS : Nichtbild. 260.
Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}$ : Bild. 428, 429; Derivate 428.
Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$ : Bild. 427, 429; Eig. 428.
Kohlenwasserstoffe : Bild. 434; Verh. der Chlor- und Bromverb. gegen Zink 438.
Kohlenwasserstoffe, aromatische : und Derivate 430; neue Reihe 435.
Kohlenwasserstoffe aus Petroleum : Beleuchtungsfähigkeit 175.
Koks : Best. des Schwefels 882.
Koprolith : Zus. 1191.
Korund : Krystallf. 1141.
Krapp : Verarbeitung der Abwässer von Krappfärbereien 1116.
Kreatinin : Darst. aus Harn 748; Vork. 844.
Kresole : des Steinkohlentheers 479.
β-Kresolsulfos. Baryum : Verh. 682.
Kressylnaphtylamin : Darst., Eig., Salze 719.
Kronglas : Fluorescenz 175.
Kryolith : Industrie 1017.
Kryptopin : Darst., Eig. 773.
Krystallite : Wesen derselben 3, 202.
Krystallkunde : Bezeichnung der Hemiëdrie durch stereographische Projection 1; Isomorphie im triklinen Krystallsystem 2; Aetzfiguren an Krystallen 2; Krystallite 3; Wachsthum der Krystalle 3; krystallographisch-optische Untersuchungen 4; Dissociation von Krystallen 118.
Krystallographie : Krystallf. verschiedener Mineralien 1129; Anfänge der Krystallbild. 1194.
Kumifs : Verh., Eig. 1071.
Kupfer : Spectrum 174; Verh. gegen Kohlenoxyd 265; Einw. von Chlor 296; Legirungen mit Zink 315; galvan. Verkupferung 315; Best., Erk., Scheid. von Nickel 933; volumetr. Best. 934, im Messing 936; Anw. 975; Gewinnung 982; Vork. im Eisen 1002; Vork., Bild. 1131; Zus. 1132; Pseudom. 1190.
Kupferglanz : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122.

Kupferkies : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122; Rösten 980; Krystallf., Vork. 1137.
Kupferlasur : Vork., Krystallf. 1177.
Kupferoxyd : Neutralisationswärme 101, 104, 105; Einw. auf die Sauerstoffentwicklung aus chlors. Kali 206; Verh. gegen Phosphorchlorür 249; Verh. gegen Kohlenoxyd 265.
Kupfersulfite : Zus. 815.
Kupferverbindungen : Vork. 1221.
Kyanmethin : Derivate 696; Verh. gegen Chlor 697; Superjodide 697.

Labrador : Vork. 1149; Zus. 1150; Krystallf. 1152.
Lackmus : Farbenwechsel der Lösung 148; anomale Dispersion 158.
Lactonsäure : Basicität 599.
Lantanursäure : 746.
Lanthopin : Darst. 772.
Lanugininsäure : Bild., Zus., Salze 857.
Lasurstein : Vork. 1162.
Laudanin : Darst., Zus., Eig. 772.
Laudanosin : Darst. 773; Eig. 774.
Laven : Vork., Eig., Zus. 1210; Veränderungen in der flüssigen und erstarrenden Lava 1212.
Legirungen : Eisenmangan 996; Manganlegirungen 1004.
Leguminin : Einw. von Brom 836.
Leidenfrost'scher Tropfen : 19.
Leim : Vork. leimgebender Substanz 857; Lösl. in Glycerin 857; Schnelltrocknung 1078.
Lepiden : Verh. 461.
Leuchtgas : Explosion einer Mischung von Leuchtgas und Sauerstoff 196; Veranschaulichung der Kohlensäurebildung beim Verbrennen 197; Vork. von Schwefel 207; Kohlensäurebest. 914; Darst. aus Petroleumnaphta 1095, aus Steinkohlen 1095; Exhaustion und Waschen mit Wasserdampf 1096; photometr. und chem. Unters. von Steinkohlengas 1095; Gas aus Theer 1096.
Leucin : Darst., Verh. 749; Kupferoxydverb. 750; Bild. 839; Anal. 944.
Leucinimid : Bild. 839.
Leucolin : Vork. 756.
Leucolinöl : Darst., Eig. 756.
Leukanilin : Darst. 1108.
Leukaurin : Bild., Zus. 1119.
Leukoaurin : Formel, Bild. 440.
Leukophan : Krystallf. 1161.
Leukorosolsäure : Bild. 1120.
Lias : Stickstoffgehalt 237.
Licht : Wärmespectrum des Sonnen- und Kalklichts 120; Körperfarben 144 bis 149; schwarze Bergkrystalle 144; Farbe der Metalle 145; Farbenwechsel durch Erhitzung 146; Brechung und Dispersion 149 bis 154; Lichtwellenlängen 149; Einflufs der Temperaturerhöhung der Prismen 149; Cylinderlinsen 149; Reflector am Spectralapparat 150; Calciumspectrum 150; Brechung und Dispersion des Selens 151, in Jod-, Brom- und Chlorsilber 151; Brechungsvermögen mehrerer Flüssigkeiten 158; brechende Kraft von Gasen 158; anomale Dispersion der Körper mit Oberflächenfarben 154 bis 160; Interferenzscala für spectroskopische Messungen 160; veränderliche Spectren 160; Gasspectren 160 bis 165; Spectroskopie 165; Blitzspectren 167; Sonnenspectrum 168; Nordlichtspectrum 169; vergleichende Spectraluntersuchungen 169; Absorption durch Joddampf 172; Umkehrung der Spectrallinien 173; Beleuchtungsfähigkeit, Absorption, Fluorescenz 175; chemische Wirkungen des Lichts 179 bis 189; quantitative Spectralanal. 189; Phosphorescenz 191; Drehung der Polarisationsebene durch Ricinusöl 192; Einw. auf doppelt chroms. Kali 202; Wolkenlicht für Chromometrie 870.
Liëvrit : Vork. 1155.
Linarit : Eig., Krystallf. 1182.
Lithion : Neutralisationswärme 101, 104.
Lithiophorit : Zus. 1145.
Lithium : Lösl. in Ammoniak 232.
Lösungen : Gefrierpunkt und Dichtigkeitsmaximum von Salzlösungen 26 bis 35; Gefrieren der Lösungen von Salzgemischen 32; Darst. übersättigter Salzlösungen 35; Verh. übersättigter Lösungen an der Luft 36; Contraction beim Lösen von Salzen 36; Zustand der Metallsalze in Lösungen 37; Dichtigkeit von Salzlösungen 58; Verhalten des Meerwassers in der Nähe des Gefrierpunkts 60; sp. W. wäs-

seriger Lösungen 70; Wärmewirkungen des Wassers bei Lösungen 71; Wärmeentwicklungen bei Mischungen 71; Dissociation gelöster Verb. 111, 114, 115; Elektricitätsentwicklung beim Lösen von Salzen 123; Elektrolyse gemischter Salzlösungen 140; Farbenwechsel von Lösungen durch Erhitzung 148.
Löthrohrreagens : Schwefelnatrium 862.
Luft : Reibungscoëfficient 45; Erkaltung und Wärmeleitung 67; atmosphärische Niederschläge 204; Gewinnung des Sauerstoffs aus atmosphärischer Luft 205; Erk. im Wasser 206; Kohlensäuregehalt in öffentlichen Gebäuden 267.
Lunge : enormer Gehalt an Eisenoxyd oder an Thon 861.
Luteokobaltiakjodosulfat : Derivate 310.
Luteokobaltiakverb. : Bild. 311.
Lutidin : Vork. 822.

Magdalaroth : anomale Dispersion 158.
Magensaft : Anwesenheit freier Salzsäure 852.
Magisterium Bismuthi : Ammoniakgehalt 330.
Magnesia : Einflufs der Substanzen auf den Wärmeinhalt 74; Auflösungswärme 75; Neutralisationswärme 101, 104, 105; Trennung von Kali und Natron 918.
Magnesium : Wärmeentwicklung bei der Oxydation 78; Spectrum 172, 174; Demonstration der Verbrennung in Kohlensäure 196.
Magnesiumoxychloride : Darst., Eig., Zus., Verh. 288.
Magneteisen : Krystallf. 1142; Vork. 1190, 1207.
Magnetismus : Diamagnetismus aller Quarzarten 144; Wirkungen des Magnetismus auf die elektrische Entladung 144.
Magnetkies : Zus. 1186.
Maikäfer : Bestandtheil 859.
Malaminsäure : vermuthliche Bild. 888.
Malz : Darst. 1084.
Mandelsäure, Phenylglycolsäure : Darst. 686.
Mangan : Fällung 866; Best., Fällung 928; Untersch. von Zink, Kobalt und Nickel 930; Best. 932; Legirungen mit Eisen 996; Manganlegirungen 1004; Vork. 1129.
Manganblende : Stellung in der Volta-schen Spannungsreihe 122.
Manganerze : Vork., Zus. 1148.
Manganoxyde : Verh. gegen Kohlenoxyd 265.
Manganoxydul : Neutralisationswärme 101, 104.
Mangans. Salze : Darst. 1023.
Mangansuperoxyd : Einw. auf die Sauerstoffentwicklung aus chlors. Kali 206; Verh. gegen Phosphorchlorür 250.
Mannit : therm. Verh. gegen Basen 84; Bild. 791, 792.
Marcelin : Const. 1148.
Martit : Vork. 1190.
Maulbeerblätter : Zus. 817.
Mehl : Erk. von Alaun 919; Zus. von Weizenmehl vom ganzen Korn 1075; Unters. 1076.
Mekonsäure : Best. im Opium 825.
Melaphyr : Eig., Zus. 1206.
Mellithsäure : Bild. durch Oxydation von Kohle 649.
Mellophansäure : Darst. 650; Eig. 651.
Melolonthin : Vork., Darst., Eig., Verh., Zus. 859.
Mennige : Farbenwechsel 147; Bild. 1024.
Mergel : Vork., Zus. 1215.
Mesaconsäure : Verh. 658.
Mesocamphersäure : Bild. 639; Bild., Eig., Salze, Verh. 643.
Mesohydromellithsäure : ist Prehnomalsäure 651.
Mesole : Vork., Zus. 1159.
Mesolith : Zus. 1158.
Messing : Zus. eines krystallisirten 814; galvan. Vermessingung 815; Titrirung des Kupfers 936.
Metaacettoluid : Darst., Eig., Verh. 713.
Metaamidobenzoësäure : Bild. 602; Darst., Eig., Verh. 604.
Metabrombenzoësäure : Darst., Eig., Verh., Salze 607.
Metajodbenzoësäure : Darst., Eig., Salze 608.
Metaldehyd : Bild. 504, 505; Verh. 507.
Metalle : Contacterregung 121; Spannungsreihe in Schwefelalkalien 123; Spectra 173; Einw. von schwefliger Säure 214; Lösl. in Ammoniak 232;

Const. der Metallammoniake 274; Trennung und Best. 864; Trennung der Edelmetalle vom Blei 979; Lüsterfarben auf Metallen 1004; dauernd schwarzer Ueberzug 1004; Metallüberzüge 1005.
Metalloxyde : Verh. gegen Kohlenoxyd 265.
Metamorphismus : 1195.
Metaorthotoluylendiamin : Darst., Eig., Salze 715.
Metaphenolsulfos. Anilin : Eig., Verh. 682.
Metaphosphorsäure : Neutralisationswärme 106.
Metaphosphorsäurechlorid : wahrscheinliche Bild. 253.
Metaphosphors. Silber : Bild. 254.
Metasulfobenzoësäure : Bild. 686.
Metathihydrobenzoësäure : Darst., Eig., Salze, Aether 690.
Metathihydromonobrombenzoësäure : Darst., Eig., Salze 690.
Metatoluidin : Verh. 714.
Metazinnchlorid : Bild. 938.
Metazinnsulfid : Bild., Zus. 938.
Meteoriten : Unters. 1234 bis 1244; Allgemeines 1234; österreichisch-ungarische 1237; indische 1238; afrikanische 1238; amerikanische 1238.
Methyläther : Reibungscoëfficient 46.
Methylalkohol : Brechungsvermögen 153; Bild. aus Ameisensäure 375.
Methylammonium : -Amalgam 232.
Methylbenzophenon : Bild., Eig., Verh. 536; Bild. 610.
Methylbrucinpentajodid : Eig. 769.
Methylbrucintrijodid : Eig. 769.
Methylbutylketon : Bild. 368.
Methylchinidintrijodid : Eig. 768.
Methylchinintrijodid : Eig. 767.
Methylchloracetol : Bild. 396.
Methylchlorid : vgl. Chlormethyl.
Methylcinchonidintrijodid : Eig. 768.
Methylcinchonintrijodid : Eig. 768.
Methyldiphenylamin : Bild., Eig., Verh. 707.
Methylenjodid : Darst. 376.
Methylenprotocatechualdehyd, Piperonal : Const., Verh. 624.
Methylenprotocatechusäure, Piperonylsäure : Darst. 623; Eig. 624.
Methylguanidin : Verh. gegen Monochloressigsäure 700.
Methylpentylketon : Bild., Eig., Verh. 369.
Methylphenylaceton : Darst., Eig., Oxydation 525.
Methylphenylschwefelessigsäure : Eig. 553.
Methylphosphin : Darst., Eig., Dampfd., Verh., Salze 762.
Methylpropylketon : Bild., Eig. 367.
Methyl-Salicylsäure : Vork. 807.
Methylstrychnintrijodid : Eig. 768.
Mikroskopie : Photographiren mikroskopischer Präparate 1126; mikroskopische Unters. 1129, 1194.
Milch : Const. 851; Production 851; Mangangehalt 852; Prüf. 970; condensirte 1069; künstliche 1070; Lactometer 1107.
Milchsäure : aus Zucker durch Gährung 560; aus Zucker ohne Gährung 561; aus Aceton 562; synthetische Aethylenmilchsäure und Hydracrylsäure 563.
Milchsäure, Aethylen- : Eig. der synthetischen 563; Zink-Calciumdoppelsalz 564.
Milchsäure, Fleisch- : Const. 564, 566; fleischmilchs. Salze 564 bis 567; Oxydation 567.
Milchsäureäthyläther : Verh. 563.
Milchs. Eisen : Darst. 560.
Milchzucker : Verh. des Milchzuckers und des umgewandelten Milchzuckers gegen nascirenden Wasserstoff 790, 791, 792; Vork. 797; Verh. gegen Anilin 797.
Mineralchemie : Aufgaben 1128.
Mörtel : hydraulischer, vgl. Cement.
Molybdänsäure : Verh. gegen Phosphorchlorür 249; Best. 941; Scheid. von Phosphorsäure 942; Molybdänblau 1107.
Monäthylphosphin : Bild. 760; Eig., Verh., Salze 761.
Monallylin : Identität mit Glycerinäther 400.
Monoacetylumbelliferon : Bild., Eig. 483.
Monobenzylharnstoff : Bild., Eig., Verh. 782.
Monobromacetnaphtalid : Bild., Eig., Verh. 718.
Monobrombenzoësäure : Bild., Eig. 603, 604, 605.
Monobrombenzoësäureäther : Darst. Eig. 752.

Monobrombenzol : Verh. 660.
Monobrombenzoylchlorid : Bild., Eig., Verh. 606.
Monobromcamphersäureanhydrid : Darst., Eig., Verh. 640.
Monobromdiäthylprotocatechusäure : Bild. 622.
Monobromdimethylprotocatechusäure : Bild., Eig. 621.
Monobromessigsäure : Bild. 838.
Monobromnaphtalin : Bild., Eig. 718.
Monobromnaphtylamin : Bild., Eig., Salze 718.
Monobromphtalsäure : Darst. 632; Eig., Salze 633.
Monobromthymochinon : Bild. 538; Eig., Verh. 539.
Monobromtoluol : Darst., Siedep. 453, (1); Verh. gegen Natrium 453.
Monochloracetamid : Darst., Eig., Quecksilberverb. 728.
Monochloraceton : Bild., Eig. 530.
Monochloräther : Bild., Eig. 385.
Monochloraldehyd : Bild., Verh. 386.
Monochloraldehydalkoholat : Bild. 387.
Monochlorbenzoësäure : Verh. gegen schwefels. Silber 655.
Monochlorcitramalsäure : Bild. 591; Darst., Eig., Krystallf., Salze 592; Verh. 593; Const. 593.
Monochlorcrotonamid : Bild., Eig. 575.
Monochlorcrotonchlorid : Bild., Eig., Dampfd. 575.
Monochlorcrotonsäure : Darst., Eig., Verh. 574, 575.
Monochloressigsäure : Zersetzungsverlauf wässeriger Lösungen bei 100° 115; Verh. gegen schwefels. Silber 655.
Monochloressigsäurephenol : Darst., Eig., Verh. 476.
Monochlormethylschwefligs. Kalium : Verh. gegen Aetzkali 660.
Monochlorpropylen : Verh. 404.
Monochlorquartenylsäure : Darst., Eig., Verh. 576.
Monochlortetacrylsäure : Darst. 576; Identität 574; Eig., Salze 577; Aethyläther 578.
Monochlorvaleraldehyd : Bild., Eig. 515.
Monojodaceton : Bild., Eig. 530.
Monomethylphosphoniumjodid : Bild. 759.
Mononitroanthracen : Verh. 489.
Mononitronaphtalin : Verh. gegen Bromwasserstoff 485; Darst., Eig. 486.
Mononitroresorcin : Bild. 726.
Monoxybenzoylsulfoharnstoff : Darst. 732; Eig., Verh. 733.
Montebrasit : 1170.
Monticellit : Krystallf. 1146.
Monzonit : Vork., Eig., Zus. 1153.
Morin : Verh. 444.
Morphin : essigs. 774; Verh. und Derivate 775; Best. im Opium 824, 825.
Morphium : Best. 957.
Morphiumhydrocyanat : Bild. 774.
Most : Prüf. auf Zucker 966.
Muconsäure : Verh. 597.
Murexid : anomale Dispersion 156.
Muskatnußfett : Schmelzp. und Erstp. 26.
Muskelgewebe : Ernährung 851.
Mycoderma aceti : Vork. 829.
Mykomelinsäure : Bild., Eig. 740; Const. 741.
Mykrocymen : Verh. 631.
Myristinsäure : Vork. 807.

Nadorit : Krystallf. 1143.
Nahrungsmittel : Verfälschung 1076.
Naphtalin : Verdampfung und Wiederverdichtung 38; Dampfspannung 38; Einw. von Königswasserdämpfen 357; Chlorderivate 485; opt. Verh. 487; Verh. 661; Const. 755; Eig. 756.
Naphtalindisulfosäure : Bild. 662.
Naphtazarin : Const. 489; Darst., Eig. 541.
Naphtoësäurealdehyd : Darst., Eig. 521.
α-Naphtol : Verh. 440; Anhydrid des Phtaleïns des Naphtols 440; Anhydrid des Carboneïns des Naphtols 440; saures Pyromellitheïn des Naphtols 441.
Naphtylamin : Derivate 717.
α-Naphtylcarbonsäure : Oxydation 649.
Narcotin : Darst., Zus., Eig., Verh. 773; Verh. gegen Schwefels. 777; Best. im Opium 824, 825.
Nataloïn : Verh. 811.
Natrium : Spectrum 173, 174; Lösl. in Ammoniak 231; Bild. und Zus. eines Amalgams 333; Anw. als Zünder 1035.
Natriumsilicolat : Bild., Eig. 498.
Natrolith : Vork., Bild. 1159.
Natron : Gefrieren der Lösungen 30; Neutralisationswärme 100, 101, 104, 105, 106; Scheid. von Kali 916; Best. neben Natriumcarbonat 918.

Natronsalpeter : vgl. salpeters. Natron.
Natronsalze : Darst., Anw. 275.
Nephrit : Zus., Const. 1146.
Nickel : Condensation von Wasserstoff auf demselben 203; Verh. gegen Kohlenoxyd und gegen Kohlensäure 265; galvan. Abscheid. aus verschiedenen Salzen 307; Atomgew. 309; Erk. neben Kobalt 866; Scheid. von Kobalt 930, von Zink 930; Untersch. von Zink, Mangan, Kobalt 930; Vernickeln von Metallen 1005.
Nickeloxyd : Neutralisationswärme 101, 104.
Nickeloxydul : Verh. gegen Kohlenoxyd 265; Scheid. von Eisenoxyd 927.
Nickeloxydul-Ammoniak : Farbenwechsel 148.
Nicotin : physiologische Wirkung 823.
Niederschläge : Wärmeerscheinungen bei der Bild. von Niederschlägen 107; Auswaschen gallertiger 866.
Niobige Säure : Zus. 291.
Niobit : Zus. 1163.
Niobium : Verb., Darst. der Säure 287; Vork., Trennung von Ilmenium 287; Darst., Atomgew., Eig., Verb. 290; Sauerstoffverb. 291; Schwefelverb. 291; Chloride 291; Fluoride 292; Säuren 292.
Nioboxyd, blaues : Zus. 291.
Nioboxyd, braunes : Zus. 291.
Nioboxyd, grünes : Zus. 291.
Niobsäure : Zus. 291; Salze der Niobsäuren 292; Natronsalze 289; Verh. 321; Krystallf. 323.
$\alpha$-Nitranilin : Verh. 708.
Nitranissäure : Verh. gegen Salpeterschwefelsäure 614.
Nitrile : Bild. 727.
Nitroäthal : Bild., Eig. 426.
Nitroäthan : Verh. 375.
Nitroamidonaphtalin : Darst., Eig., Verh. 486.
Nitrobenzoësäure : Bildungswärme 81.
Nitrobenzol : Bildungswärme 81, 82; Bild. 239; Verh. 448, 661.
Nitrobenzolsulfosäure : Bild. 661; Darst., Eig., Salze 666.
Nitro-$\beta$-Orthobromtoluolmetasulfosäure : Darst., Salze 674.
Nitro-$\beta$-Parabromtoluolsulfosäure : Darst., Eig., Salze 676.
Nitrochlorphenole : Darst., Eig. 469.
Nitrochlorphenolsulfosäure : Bild., Salze 472.
Nitrococcussäure : Darst., Verh., Const. 1121.
Nitrodambonit : Bild., Eig. 800.
Nitrodambose : Bild., Eig. 801.
Nitrodibromtoluole : Bild., Eig. 449, 450.
Nitrodichlorphenol : Bild. 473.
Nitroglycerin : Bildungswärme 81, 82; Explosion 403; Explosionsproducte 870, 1033; Darst., Eig. 1031.
Nitroglycol : Darst., Eig. 393.
Nitromannit : Bildungswärme 81, 82.
Nitromesitylensulfosäure : Darst., Eig., Salze 677.
Nitronaphtalin : Bildungswärme 82; Verh. 448.
Nitroorthoacettoluid : Darst., Eig., Verh. 712.
Nitroorthobrommetajodtoluol : Bild., Eig. 451.
Nitroorthotoluidin : Darst., Eig., Verh. 712.
Nitropentan : Verh. 375.
Nitrophenol : Verh. 661.
Nitrophenolsulfosäure : Bild. 681.
Nitrophtalsäure : Darst., Eig., Salze 681; Aether, Verh. 682.
Nitroprussidberyllium : 359.
Nitrosalicylsäure : Verh. 614.
Nitrosodiäthylin : Verh. 695.
Nitrostärke : Bild.-Wärme 81.
Nitrotollylenchlorid : Bild., Eig. 455.
Nitrotoluol : Bild.-Wärme 82; Verh. 448; Bild., Eig. 712.
Nitrotribromtoluol : Bild., Eig. 451.
Nomenclatur : chem. 11.
Nonan : Bild., Eig. 428; Verh. 429.
Nonylchlorid : Darst., Eig. 429.
Nordlicht : Spectrum 169.
Norerde : Verh. 321, 322.

Octan : Bild., Eig., Verh. 428; normales : Bild., Siedep., sp. G. 369.
Octylalkohol : Darst. 420.
Octylen : Verh. 428.
Oelbildendes Gas : vgl. Aethylen.
Oele : Verh. gegen Schwefelsäure 882.
Oele, fette : sp. G., Ausdehnungscoëfficient 1097.
Oel, trocknendes : für Firnisse 1099
Oelsamen : Werthbest. 1097.
Oenanthylsäure : Bild. 369.
Oliben : Vork., Zus., Eig., mk 810.

Oligoklas : Krystallf. 2; Vork. 1149, Zus. 1150; Vork. und Zus. 1151.
Olivenöl : Verh. gegen Sonnenlicht, Schwefels., Salpeters., Aetznatron 185; Prüfung 967.
Olivinfels : Vork., Zus. 1203.
Oolith : Stickstoffgehalt 237.
Opal : Vork., Eig. 1140; Schlamm aus Opalgruben 1188.
Ophit : Unters. 1206.
Opiansäure : Verh. gegen Schwefelsäure 637; Const. 638.
Opium : Zus. 771, 825; Prüfung 894, 957; Opiumessen und -rauchen 825.
Opiumbasen : Darst. 772.
Orchideen : Aschenunters. 812.
Orcin : Verh. gegen Zinkstaub 480.
O'Rileyit : Vork., Eig., Zus. 1132.
Orsellin : anomale Dispersion 158.
Orthoarsensäure : Neutralisationswärme 106.
Orthobrombenzoësäure : Verh. gegen Phosphorsuperchlorid 606; Bild. 718.
Orthobrommetajodtoluol : Bild., Eig. 450.
Orthobromtoluol : Darst. 673, (2); Bild., Eig., Verh. 718.
Orthobromtoluolsulfosäuren : Darst., Salze 674.
Orthochlorbenzoësäure : Bild. 483.
Orthoklas : Vork., Zus. 1150.
Orthometadibromtoluol : Bild., Identität 449; Bild. 714.
Orthomonobromsulfobenzoësäure : Darst. 687; Salze 688; Verh. des Natriumsalzes gegen Phosphorsuperchlorid 689.
Orthonitrodichlorphenol : Bild. 472; Eig., Verh. 474.
Orthophosphorsäure : Neutralisationswärme 106.
Orthosilicopropionäther : Bild. 493; Verh. 494.
Orthosulfobenzoësäure : wahrscheinliche Bild. 669, (2).
Orthotoluidin : Darst. 714.
Orthotoluolsulfosäure : Darst., Salze, Chlorid, Amid 669.
Oxalsäure : Neutralisationswärme 106; Elektrolyse 139; Bild. 888; Wiedergewinnung in den Krappfärbereien 1116, 1117.
Oxalsäureäther : Verh. gegen Natriumamalgam 554.
Oxals. Eisenoxyd : Farbenwechsel 147.
Oxals. Kobaltoxyd-Ammoniak : anomale Dispersion 159.
Oxals. Kobaltoxyd-Kali : anomale Dispersion 159.
Oxals. Salze : Bild.-Wärme 111.
Oxalursäure : Synthese 742.
Oxalurs. Aethyl : Bild., Eig., Verh. 743.
Oxaminsäureäthyläther : Bild. 547.
Oxyanthrachinon : Bild., Eig. 545; Verh., Baryumsalz 546.
Oxyanthrachinonsulfosäure : Bild. 684; Darst., Salze 685.
Oxybenzoësäure : Bild. 604, (6); Umwandl. in Protocatechusäure 620; Bild. 686.
Oxycamphersäureanhydrid, Camphansäure : Bild., Eig., Salze, Aether, Chlorid, Verh. 641 bis 643.
Oxycamphoronsäure : Darst., Zus., Krystallf., Eig., Salze 647.
Oxycannabin : Zus. 786.
α-Oxychloräther, Chloraldehydalkoholat : Bild., Verh. 888; Verh. seines Condensationsproducts gegen Schwefelsäure 890.
β-Oxychloräther : Bild., Eig. 387, 388; Verh. gegen Schwefelsäure 890.
Oxydation : Wärmeentwickelung bei der Oxydation des Magnesiums, Cadmiums, Indiums und Zinks 73; alternirende Oxydation und Reduction 197; Oxydation tertiärer Alkohole 374.
Oxyde : Dichtigkeit der Elemente und ihrer Oxyde 57; Bild.-Wärme, Wärmeinhalt und Auflösungswärme einiger Oxyde 73 bis 76.
Oxyisocaprylsäure : Verh. 424.
Oxylepiden : Verh. 461.
Oxypikrinsäure : Identität mit Trinitroresorcin 477.
Oxypyroweinsäure : Bild., Eig., Silbersalz 658.
Oxysulfazotins. Kali : Formel, Eig. 234.
Oxythymochinon : Bild., Eig. 539; Verh. 540.
Oxythymohydrochinon : Bild. 540.
Oxythymoïl : 541.
Ozokerit : Reinigung, Eig., Schmelzp. 1090.
Ozon : Eig., Bild. 207.

Palatinorange : 1113.
Palladium : Legirung mit Blei 317;

Condensation von Wasserstoff auf demselben 203.
Palladiumwasserstoff : Wärmeentwickelung bei der Bild. 203.
Palmöl : Anal. und Verfälschungen 870.
Panzerplatten : Darst. 1000.
Papaverin : Darst., Eig., Verh. 773, 776.
Papier : Fabrikation aus Strohstoff 1102; Leimen 1102; Färben mit Anilinfarben 1111; arsenhaltiges Briefpapier 1112.
Paraäsculetin : Verh. 801; Const. 802.
Parabrombenzoësäure : wahrscheinliche Bild. 606, 608.
Parabromnitrobenzol : Verh. 447.
β-Parabromtoluolsulfosäure : Chlorid, Amid 675.
Paraffin : Verh. 426; Darst., Eig., Schmelzp., sp. G., Verh. 1091.
Paraffine, normale : Verh. 366; Zusammenstellung der bekannten nebst Siedep. 369.
Paragenesis der Mineralien 1192.
Paralbumin : Vork. 842.
Paraldehyd : Bild. 504, 505.
Parametatoluylendiamin : schwefels. Salz, Verh. 715.
Paramilchsäure : Bild. 799.
Paraorthotoluylendiamin : Darst., Eig., Salze, Verh. 715.
Paraoxybenzoësäure : Bild. 686.
Paraphenolsulfosäure : Darst., Salze 681.
Paraphenolsulfos. Anilin : Eig., Verh. 682.
Paraphosphorsäure : Neutralisationswärme 106.
Parasulfobenzoësäure : Bild., Eig., Salze 669; Bild. 686; Salze, Verh. 687.
Parvolin : Vork. 822.
Pechstein : mikroskop. Unters. 1152; Zus. 1205.
Penicillium : Bild. 831.
Pentachloräther : Bild., Eig. 389.
Pentachlororcin : Darst., Eig. 480.
Pentachlorphenol : Darst., Eig., Salze 469.
Pentan : Bild., Eig. 428.
Pentane, zwei isomere : Vork., Eig. 366.
Pepsin : Präparate 852.
Peptone : Bild. 839.
Perchloräthan : Derivate 395.
Perowskit : opt. Eig., Krystallf. 1163.
Persea gratissima : Unters. 814.
Persulfocyansäure : Verh. 365.
Perthioschwefelsäureanhydrid : Const. 212.
Petroleum : Beleuchtungsfähigkeit 175; Fluorescenz 177; Unters. der Petrole des Nieder-Rheins 1091, von Pennsylvanien 1092; Eig. und Anw. von Petroleumnaphta 1092; Eig., Bild., Best. der Entzündungstemperatur und Entflammbarkeit 1093; Best. der Farbe 1094; Verh. gegen Sauerstoff 1095; Anw. der Petroleumnaphta zur Gasfabrikation 1095; Vork. 1188.
Pfeilgifte : 781.
Pflanzen : spectroskopische Unters. von grünen Blättern 178; Assimilationsthätigkeit im Licht 189; Aufnahme verschiedener Substanzen durch die Pflanzen 1067.
Pflanzenfaser : Conservirung von Holz 1101; Strohstoff 1102; Leimen des Papiers 1102; Untersch. der Gespinnstfasern 1103; vgl. Holz, Strohstoff, Papier, Baumwolle.
Phästin : Vork. 1146.
Phenakit : angeblicher 1146.
Phenakonsäure : Identität mit Fumarsäure 579.
Phenol, Phenylalkohol, Phenylsäure, Carbolsäure : Lösungswärme 84; therm. Verh. gegen Basen 85; Einw. von Königswasserdämpfen 357; Bild. 399, 401, 457, 807; Eig. 457, 468; Aether 458, 475; Reinigung 467; Wirk. des unreinen auf den Organismus 468; Verh. 468; Verh. gegen Benzylchlorid und Zink 468; Derivate 469; Erk. 949; Carbolsäureprüfung 950.
Phenole : Verh. gegen mehrbasische Säuren 438; Phenolfarbstoffe 438; Phtaleïn und Phtalin des Phenols : Darst., Eig. 439.
Phenolhydroxyle : Reaction in aromatischen stickstofffreien Verb. 951.
Phenyläthylensulfon : Bild., Eig. 394.
Phenylcarbaminsäurephenyläther : Bild., Eig., Verh. 363.
Phenyldicyanat : Darst., Eig. 361.
Phenylendiamin, neues : Darst., Eig., Salze 710.
Phenylnaphtylamin : Darst., Eig., Salze 719.
Phenyloxaminsäureäthyläther : Bild. 547.

Phenyls. Salze, Phenate : thermochem. Verh. 98.
Phenylschwefelsäure : Identität mit Benzolsulfosäure 662.
Phillipsit : Vork., Zus. 1159.
Phlogiston : vgl. Wärme.
Phloroglucin : Verh. 444.
Phosphat : Lösl. in kohlensäurehaltigem Wasser 277; Zurückgehen der Phosphorsäure in Superphosphaten 281.
Phosphor : allotropische Umwandl. 118; Spectrum 166, 170; Apparat zur Verbrennung 199; Absorptionsvermögen des rothen Phosphors 201; Werthigkeit 231; Umwandl. der allotropischen Zustände in einander 241; Verbrennung neben doppelt-chroms. Kali 241; Verh. gegen Ammoniak 242; Verh. gegen Terpentinöl 243; Best. im Roheisen 881; Erk. 895, im Brod 896; Best. im Roheisen, Stahl und Stabeisen 896; Darst. und Verh. der Phosphorbronze 988; im Eisen 1002; Darst., Anw. 1010.
Phosphorbasen : 757.
Phosphorescenz : vgl. Licht.
Phosphorige Säure : Neutralisationswärme 106.
Phosphorit : Vork., Bild., Zus. 1171; Zus. von Phosphoritsandstein und von Phosphoritconcretionen 1219.
Phosphoroxybromchlorid : in fester Form 250.
Phosphoroxychlorid : Dampfdichte 57; in fester Form 250; Const. 250; Verh. gegen Borchlorid 250, gegen Borsäureanhydrid 251.
Phosphorsäure : Elektrolyse 189; Darst. 254; Bild. 838; Best. im Dünger 897, in Superphosphaten 903; Best. 906; Fällung durch Molybdänsäure 907; Titrirung mittels Uranlösung 908; Fällung der phosphors. Ammoniak-Magnesia 909; Untersch. von phosphors. und arsens. Ammoniak-Magnesia 910; Best. mittels Uran 941.
Phosphorsäureanhydrid : Verh. gegen Borchlorid 251.
Phosphors. Kalk : Lösl. verschiedener in der Agricultur gebräuchlicher Calciumphosphate in kohlensäurehaltigem Wasser 277; Verh. gegen schweflige Säure 278.
Phosphors. Kalk, dreibasisch-, Tricalciumphosphat : Verh. gegen schweflige Säure 279.
Phosphors. Kalk, einbasisch-, Monocalciumphosphat : Zers. 281.
Phosphors. Kalk, zweibasisch-, Dicalciumphosphat : Verh. gegen schweflige Säure 280.
Phosphors. Kupfer : Verh. gegen schweflige Säure 280.
Phosphors. Magnesia, basische und neutrale : Verh. gegen schweflige Säure 280.
Phosphors. Mangan, basisches und neutrales : Verh. gegen schweflige Säure 280.
Phosphors. Natron, $Na_2HPO_4$ : Energiedifferenz bei verschiedenem Gehalt an Krystallwasser 118.
Phosphors. Natron, dreibasisch-, Trinatriumphosphat : Verh. gegen schweflige Säure 280.
Phosphors. Silber, dreibasisch- : Umwandl. in metaphosphors. Silber 254.
Phosphors. Titan-Natrium : Bild., Zus., Eig. 324.
Phosphors. Uranium : Verh. gegen schweflige Säure 280.
Phosphors. Zinn-Natrium : Bild., Zus., Eig. 324.
Phosphorsulfobromid : Eig., Verh. 253.
Phosphorsulfochlorid : Darst., Eig. 253.
Phosphorwasserstoff : Nachweis der Zus. 197; Verh. gegen Jodäthyl 757.
Phosphorwasserstoffgas, nichtentzündliches : Bild., Darst., Eig. 244.
Photographie : Färbung trüber Medien durch die sog. farbige Photographie 183; Anw. von Eiweiß- und Tanninschichten 184; Gefäße für Silberlösungen 1122; Zerstörung von Photographieen 1122; Collodiumpapier 1123; Beschleunigung der Exposition 1123; Sensibilisatoren 1124; unsichtbare Bilder 1124; Photographiren mikroskopischer Präparate 1126; Copiren auf photographischem Wege 1126; Verstärkung von Kohlebildern 1126; Lichtempfindlichkeit des Kautschuks 1126; Erzeugung von Bildern durch Quecksilberdämpfe 1127.
Phtaleïn : des Phenols 439; Anhydrid des Phtaleïns des Naphtols 440, des Resorcins 441, des Pyrogallols 442.
Phtalin : des Phenols 439, des Resorcins 441.
Phtalsäure : Elektrolyse 681; Derivate 681.

Phylloxanthin : Verh. gegen Licht 188.
Picolin : Bild. 701; Verh. gegen übermangans. Kali 754; Const. 755; Vork. 822.
Picolinbasen : 754; Vork. 822; physiologische Wirkung 823.
Pikramid : Bild. 748.
Pikrinsäure, dreifach-nitrirtes Phenol : therm. Verh. gegen Basen 86; Lösungswärme 86; Bild. 614, 811.
Pikrinsäureäther : Verh. 748.
Pikrins. Kali : Explosionsproducte 870, 1083.
Pikrotoxin : Verh. 814.
Pinakolin : Bild. 423.
Pinakon : Verh. gegen Jodwasserstoff 422.
Piperidin : Verh. 786, 787; Verb. 787, 788.
Piperintrijodid : Darst., Eig. 769.
Piperonylsäure, Methylenprotocatechusäure : Darst. 623; Eig. 624.
Pitticit : Zus. 1174.
Plagioklas : Krystallf. 2; Zus. 1200.
Platin : Legirung mit Blei 316; Schmelzbarkeit 346.
Platinbasen : Unters. 350.
Platincyanbaryum : Einw. auf Thalliumcarbonat 318.
Platincyankalium : Einw. auf Thalliumcarbonat : 317.
Platinoxydammoniak : Bild. und Eig. der Verb. 351.
Platinoxydulammoniak : Bild. und Eig. der Verb. 351.
Platodiamin : Salze 353; Zus. 354.
Platomonodiamin : Zus. 354.
Platosamin : Nitrit 352.
Platosemidiamin : Nitrit 353; Doppelsalze 353; Zus. 354.
Plumbocalcit : Vork., Zus. 1176.
Polarisationsinstrument : 5.
Polykras : Zus. 1165.
Pomeranzenschalenöl : Zus., Oxydationsproducte 806.
Porphyroïde : 1199.
Potasche : Darst., Anw. 274.
Prehnitsäure : Darst., Eig., Zus., Methyläther, Verh. 650, 651.
Prehnomalsäure : Darst. 650; Eig, Zus., Silbersalz 651.
Preifselbeeren : Zus. 812.
Propargyläther : Darst. 409, 410; Erk. 409; Verh., Eig., Siedep., Dampfd. 410; Silberverb. 410; Kupferverb. 411.
Propionamid : Bild., Eig., Verb. 730.
Propionanilid : Bild., Eig. 730.
Propionsäure : Bild. 554; Siedep., sp. G., Verh., Salze 555; Bild. 856.
Propionsäureäthyläther : Darst., Eig., sp. G. 382; Darst. 557.
Propions. Ammoniak : Eig. 557; Verh. des neutralen, Eig. des sauren 730.
Propylal : 588.
Propylaldehyd : Bild. 399; wahrscheinl. Bild. 401.
Propylalkohol : Reindarst. 397.
Propylchlorid : vgl. Chlorpropyl.
Propylen : Verb. 396, 397, 404.
Propylenbromid : Bild., Eig. 397.
Propylenchlorbromüre : Identität 404.
Propylenchlorhydrin : Verh. gegen Jodphosphor 405.
Propylenchlorid : Bild. 396.
Propylendinitrin : Bild., Eig. 404.
Propylenmonochlorhydrin : Verh. 404.
Propylenoxyd : Verh. 404.
Propylensulfosäuren : Darst. von Salzen 404.
Propylmethylaceton : Bild., Eig., Verh. 532.
Proteïnstoffe : Einw. von Brom 386.
Protocatechualdehyd : Bild. 624.
Protocatechusäure : Darst. aus Oxybenzoësäure 619; Verh., Const. 620; Bild. 687.
Protopin : Darst. 773; Eig. 774.
Pseudoheptylalkohol : Bild., Eig. 425; Const. 426.
Pseudoheptylbromid : Bild., Eig. 425.
Pseudoheptylen : Darst., Eig. 424; Const. 426.
Pseudoheptyljodid : Bild., Eig. 425; Const. 426.
Pseudomorphosen : 1190.
Pseudotoluidin : Verh. 738.
Pucherit : Vork., Eig., Krystallf., Zus., Bild. 1168.
Purpureokobaltsalze : Zus., Eig. 309, 311.
Purpurin : Verh. 490; Verh. der Kalk- und Barytverb., Const. 1116.
Pyridin : Const. 755; Vork. 822; Bild. 823.
Pyridinbasen : Vork. 822; physiologische Wirkung 823.
Pyrite : Best. des Schwefels 878.
Pyrochlor : Vork., Zus. 1164, 1165.
Pyrogallol : Verh. 442; Phtaleïn des Pyrogallols 442.
Pyromellitheïn : saures Pyromellithat des Naphtols 441.

Pyromorphit : Eig., Zus. 1170.
Pyrophosphorsäure : Const. 252.
Pyrophosphorsäurechlorid : Bild., Eig., Verh. 251.
β-Pyroschleimsäure : Darst., Eig., Silbersalz 594.
Pyrosulfurylchlorid : Verh. gegen Phosphorchlorür 248.
Pyroxylin : vgl. Schiefsbaumwolle.
Pyrrhit : Eig. 1189.
Pyrrol : Const. 755.
Pyrrolbasen : wahrscheinl. Vork. 823.

Quantivalenz : vgl. Werthigkeit.
Quartenylsäure : Bild., Eig., Verh. 576.
Quarz : Diamagnetismus 144; schwarze Bergkrystalle 144; Beleuchtungsfähigkeit 175; Krystallf., Vork. 1138; Färbung der Rauchtopase 1139; Vork., Eig. 1140; Pseudom. 1190.
Quarzporphyr : Zus. 1202.
Quecksilber : Diffusion und Spannung der Dämpfe 50; Erhitzen durch den galvan. Strom 199; Legirung mit Blei 316; Amalgame 333; Anw. 1127.
Quecksilberoxyd : Neutralisationswärme 102, 104; Farbenwechsel 147.
Quecksilberoxyd, rothes : Krystallf. 334.
Quintane : Darst.-Versuche 418.

Ralstonit : Vork., Krystallf., Zus., Eig. 1186.
Rammelsbergit : Vork., Eig., Zus. 1183.
Rauch : optische Eig. 176.
Rauchtopas : Krystallf. 1148; Färbung 1139.
Reagens : Schwefelnatrium als Löthrohrreagens 862.
Reduction : alternirende Oxydation und Reduction 197.
Regianin : Vork., Eig. 813; Verh. 814.
Regiansäure : Bild., Eig., Salze 814.
Reis : Anw. 1076.
Reiset's Platinbasen : Verh., Verb. 351; Zus. 352.
Resorcin : Verh. 441, gegen Chlor 477; Phtaleïn und Phtalin des Resorcins 441; Succineïn u. Carboneïn desselben 442; Azoverb. desselben 723.
Rhodanammonium : Gefrieren der Lösungen 33.
Rhodankalium : Gefrieren der Lösungen 35.
Rhyolith : Vork. 1207.
Ricinusöl : Drehungsvermögen 192.
Rindertalg : Schmelzp. und Erstp. 26.
Roheisen : vgl. Gufseisen.
Rosanilin : Farbenwechsel 148; graphische Formel 717.
Roseokobaltiakjodosulfat : Derivate 310.
Roseokobaltiakverb. : Bild. 311.
Rosolsäure : Reindarst, Eig., Verh. 1120.
Rothholz : anomale Dispersion 158.
Rothkupfererz : Krystallf. 1141; Neubild. 1142.
Rothornit : Vork., Eig., Zus. 1187.
Rubidin : Vork. 822.
Rubidium : Lösl. in Ammoniak 282.
Rüben : Zus. 1077.
Ruficoccin : Darst., Zus., Const. 1122.
Rufigallussäure : Bild. 629; Verh., Const. 630.
Rutil : Vork., Eig. 1141.
Rutinsäure, Caprinsäure : Vork. 808.

Säuren : Wärmeerscheinungen bei der Verb. von Alkohol-Säuren mit Basen 87; Wärmeentwicklungen bei der reciproken Einw. der Säuren auf die Salze 89; Neutralisationswärmen 90; Wärmeentwicklung bei durch starke Säuren gebildeten Ammoniaksalzen 88, bei durch schwache Säuren gebildeten Ammoniaksalzen 91; Begriffsbest. von starken und von schwachen Säuren 94; neue Synthese 481; Säuren der Fettreihe 546; Monochloride zweibasischer Säuren 546.
Salant : Vork., Zus. 1185.
Salicylaldehyd : Verh. 614.
Salicylid : Bild., Eig. 614.
Salicylsäure : Verh. gegen Phosphoroxychlorid 613; Verh. gegen Phosphorsuperbromid 614.
Salmiak : Krystallf., Herkunft 1184.
Salpeter : Prüf. 894; Verh. und Anw. 1028.
Salpetersäure : therm. Verh. 81; Neutralisationswärme 106; Elektrolyse 188; Vork. und Bild. 205, 236; Chlorid, Bromid, Cyanid 238; Zers. durch Wärme 239; Best. im Regenwasser 878; Erk. 893; Best. 894.
Sapetersäureäther : Bild. 875.
Salpetersäureäthyläther : Erstarrungsversuch 377.
Salpetersäurecetyläther : Bild., Eig. 426.

Salpeters. Aethyl : Bildungswärme 81.
Salpeters. Ammoniak : Gefrieren der Lösungen 32, 33.
Salpeters. Bleioxyd : Gefrieren der Lösungen 33.
Salpeters. Cadmiumoxyd : Gefrieren der Lösungen 34.
Salpeters. Campher : Darst. 522; Eig., Verh. 523.
Salpeters. Eisenoxyd, anderthalb- : Farbenwechsel 148, 149.
Salpeters. Kali : Gefrieren der Lösungen 30, 33.
Salpeters. Kupferoxyd : Gefrieren der Lösungen 34; Elektrolyse 140.
Salpeters. Magnesia : Gefrieren der Lösungen 34.
Salpeters. Manganoxydul : Gefrieren der Lösungen 34.
Salpeters. Natron : Gefrieren der Lösungen 30, 32, 33; Isomorph. mit kohlens. Kalk 275.
Salpeters. Nickelammoniak : Verh. gegen den galvan. Strom 307.
Salpeters. Nickeloxydul : Gefrieren der Lösungen 34; Farbenwechsel 148,
Salpeters. Purpureokobalt : Formel 309.
Salpeters. Silberoxyd : Gefrieren der Lösungen 33; Const. 338.
Salpeters. Strontian : Gefrieren der Lösungen 34.
Salpeters. Thonerde : Darst., Eig. 285.
Salpeters. Uranoxyd : Fluorescenz 177.
Salpeters. Wismuth : Anw. zur Einäscherung 863.
Salpeters. Zinkoxyd : Gefrieren der Lösungen 34.
Salpetrige Säure : Vork. und Bild. 205; Vork. 236; Darst., Eig. 237; Best. im Regenwasser 878; Reactionen 891; Best. in der Schwefelsäure 891; Wiedergewinnung in Schwefelsäurefabriken 1011; Vork. im Boden 1063.
Salpetrigsäureäther : Const. 375.
Salpetrigs. Aminbasen : daraus entstehende Alkohole 370.
Salpetrigs. Platinoxydulkali : Additionsproducte 347.
Salpetrigs Platosamin : Verh. 352.
Salpetrigs. Silber : Zers. 343.
Salze : Const. 12; Gefrierpunkt und Dichtigkeitsmaximum von Salzlösungen 26 bis 35; Darst. übersättigter Salzlösungen 35; Contraction beim Lösen von Salzen 36; Zustand der Metallsalze in Lösungen 37; Dichtigkeit von Salzlösungen 58; Wärmeentwicklung bei der reciproken Einw. der Säuren auf die Salze, der Basen auf die Salze 89, der Salze auf einander 90, 95; Thermoneutralität 95; Elektricitätsentwicklung beim Lösen von Salzen 123; Elektrolyse gemischter Salzlösungen 140.
Salzsäure : vgl. Chlorwasserstoff.
Sandbergerit : Zus. 1137.
Sandelholz : anomale Dispersion 158.
Sandstein : Stickstoffgehalt des grünen 237; sogenannter krystallisirter 1175; Vork., Zus. 1216; Zus. von Phosphoritsandstein 1219.
Santorin : 1194.
Sapanholz : Verh. des Extracts 479.
Saphir : Krystallf. 1141.
Sarkin : Const. 727; Bild., Verh. 846.
Sarkosin : Bild. 786.
Sauerstoff : Reibungscoëfficient 45; Affinität zum Wasserstoff 72; Wärmeentwicklung bei der Verbindung mit Magnesium, Cadmium, Indium, Zink 73; Explosion einer Mischung von Sauerstoff und Leuchtgas 196; Veranschaulichung des ungeänderten Volums bei Umwandl. in Kohlens. 198; Darst. aus Luft 205, 1006; aus chlors. Kali 206; Verb. mit Halogenen 225, 229; Darst. 1010.
Scapolith : umfafst Ersbyit 1152.
Scheelit : Krystallf., Bild. 1169.
Schiefer : Bild. der krystallinischen 1195; Zus. 1195 bis 1199.
Schieferthon : Zus. 1216,
Schiefsbaumwolle, Pyroxylin : Bildungswärme 81, 82; Reindarst. 1029; Verh. 1030; Darst. von comprimirter 1030.
Schilfglaserz : Krystallf. 1137.
Schlacken : Zus. 994.
Schlamm aus Opalgruben : Zus. 1183.
Schleimsäure : Verh. 596; Bild. 790.
Schlippe'sches Salz : Bild. 325.
Schmelzen : Best. des Schmelzp. organischer Körper 24; Best. der Schmelz- und Erstarrungstemperatur bei den Fetten 25; Umsetzung von lebendiger Kraft in Schmelzwärme 62.
Schmierseife : Prüfung 952.
Schwefel : Krystallite 3; Spectrum 165, 170; optische Eig. 176; Krystallite 202; Vork. im Leuchtgas 207; Einw. auf Vierfach-Chlorkohlenstoff 259;

Best. in Pyriten 878, im Roheisen 880, in Steinkohlen und Koks 882, im Thonerdeultramarin 884; Erk. im Leuchtgas 884; Gewinnung 980; Darst. aus den Sodarückständen 1015.
Schwefeläthyl, einfach- : Verh. 390.
Schwefeläthyl, einfach- und zweifach- : Bild., Eig. 390.
Schwefelantimon : Farbenwechsel 146; Verunreinigung 826; Fällung 940.
Schwefelantimonschwefelnatrium : Verb. mit unterschwefligs. Natron 826.
Schwefelarsen, dreifach-, Auripigment : Farbenwechsel 147; zweibasische und mehrbasische Salze 254; dreifachsaure Salze 255.
Schwefelarsen, zweifach-, Realgar : Farbenwechsel 147.
Schwefelarsen : Sulfide des Arsens und Verb. derselben 254; Umwandl. von Arsensulfür in Arsenchlorür 255.
Schwefelbaryum : Darst. 1017.
Schwefelbenzoësäure : Identität mit Benzoschwefelsäure 686.
Schwefelbenzoyl : Bild. 601.
Schwefelcadmium : Anw. 1027.
Schwefelcyanallyl, Senföl : Vork. 408.
Schwefelcyanberyllium : Eig. 359.
Schwefelcyanquecksilber : Doppelsalze 363.
Schwefeleisen, einfach- : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122.
Schwefelgold : Stellung in der Volta-schen Spannungsreihe 122.
Schwefelkalium, Kaliumpentasulfid, perthioschwefels. Kali : Eig., Verh. 210; Const. 212.
Schwefelkies : Stellung in der Volta-schen Spannungsreihe 122; Arsengehalt der zur Schwefelsäurefabrikation benutzten Kiese 1014.
Schwefelkohlenstoff : Brechungsvermögen 153; Fluorescenz 176; in starrer Form 260; Lösl. in Wasser 262; Verh. gegen Kalkhydrat 263; Lösl. in Alkohol 263; Anw. in der Technik 1016.
Schwefelmetalle : elektrische Spannungsreihe 122; elektrisches Leitungsvermögen 123; als negative Pole einer Batterie 123.
Schwefelnatrium : als Löthrohrreagens 862.
Schwefelniob : Zus. 291.
Schwefelplatin : Stellung in der Volta-schen Spannungsreihe 122.
Schwefelquecksilber, halb- : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122.
Schwefelquecksilber, Zinnober : Farbenwechsel 147, 148; Darst. 1027.
Schwefelsäure : Neutralisationswärme 100, 106; Elektrolyse 139; Const. 212; Einw. von Natrium- oder Zinkamalgam 215; Darst. 981; Fabrikation 1010; Wanderung des Arsengehalts der zur Schwefelsäurefabrikation benutzten Kiese 1014.
Schwefelsäureanhydrid : Const. 212; Verh. gegen Schwefelsäure 217, gegen Chloride 219, gegen Selen, Tellur und Jod 219; Verh. gegen conc. Salpetersäure 220; Verh. gegen Borsäure 256.
Schwefels. Ammoniak : Gefrieren der Lösungen 30, 34.
Schwefels. Ammoniakmagnesia : Krystallwassergehalt 299.
Schwefels. Antimonoxyd, neutrales : Darst., Eig. 828.
Schwefels. Cadmiumoxyd-Ammon : Gefrieren der Lösungen 35.
Schwefels. Chinin : optische Eig. 176.
Schwefels. Chromoxyd : Dissociation von Lösungen 114.
Schwefels. Chromoxyd-Kali : Dissociation von Lösungen 114.
Schwefels. Eisenoxyd : Dissociation von Lösungen 114.
Schwefels. Eisenoxyd, anderthalb- : Farbenwechsel 148.
Schwefels. Eisenoxyd-Ammoniak : Dissociation von Lösungen 114.
Schwefels. Eisenoxyd-Kali : Dissociation von Lösungen 114.
Schwefels. Eisenoxydul : Gefrieren der Lösungen 30.
Schwefels. Eisenoxydulammoniak : Krystallwassergehalt 299.
Schwefels. Eisenoxydulkali : Krystallwassergehalt 299.
Schwefels. Kali : Gefrieren der Lösungen 30; Const. 212.
Schwefels. Kalk : Vork. 1185.
Schwefels. Kupferoxyd : Gefrieren der Lösungen 30, 35; Elektrolyse 140, 141; Farbenwechsel 148.
Schwefels. Kupferoxydammoniak : Krystallwassergehalt 299.
Schwefels. Magnesia : Gefrieren von Lösungen 30, 34; Darst. übersättigter Lösungen 36; Vork. 1185.

Schwefels. Manganoxydul : Gefrieren der Lösungen 35.
Schwefels. Manganoxydul-Ammon : Gefrieren der Lösungen 35.
Schwefels. Molybdän : Bild., Eig. 333.
Schwefels. Natron : Gefrieren der Lösungen 32; Darst. übersättigter Lösungen 35.
Schwefels. Nickel : Verh. gegen den galvan. Strom 307.
Schwefels. Nickelammoniak : Verh. gegen den galvan. Strom 307, 308.
Schwefels. Nickelkali : Verh. gegen den galvan. Strom 308.
Schwefels. Nickeloxydul : Gefrieren der Lösungen 34; Farbenwechsel 148.
Schwefels. Quecksilberoxyd, drittel- : Farbenwechsel 148.
Schwefels. Silber : Verh. 654, 655.
Schwefels. Thonerde-Kali : Dissociation von Lösungen 114.
Schwefels. Uranyl, neutrales und saures : Bild., Eig. 332.
Schwefels. Wismuthoxyd, neutrales : Darst., Eig. 329.
Schwefels. Wismuthoxyd, basisches : Darst., Eig. 330.
Schwefels. Wismuthoxyd, saures : Bild., Zus., Eig. 330.
Schwefels. Zinkoxyd : Gefrieren der Lösungen 30, 34; Elektrolyse 140.
Schwefelselen : Darst., Eig. 221.
Schwefelsilber, Silbersulfid : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122; Const. 338; Bild. 344.
Schwefelstickstoffsäuren : Bild. 232; Darst. 233.
Schwefelwasserstoff : Reibungscoëfficient 45; Neutralisationswärme 106; Zers.-Temperatur 208; Basicität 209; Entwickelung in Laboratorien 209; Arsengehalt 209; Bild. 221; Best. neben Kohlensäure 885.
Schwefelzink : Einw. von Jod 212.
Schwefelzinn, zweifach-, Mussivgold : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122; Farbenwechsel 147, 148.
Schweflige Säure : Reibungscoëfficient 45; Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit 55; Neutralisationswärme 106; Einw. auf Metalle 214; Anw. 1082.
Schwefligsäureanhydrid : Verh. gegen Phosphorchlorür 247.
Schwefligs. Bromalnatrium : Bild., Eig., 514.
Schwefligs. Indiumoxyd : Darst., Zus., Eig. 314.
Schwefligs. Kali, saures- : Zers. 274.
Schwefligs. Kupfer : Zus. 315; Zus. von Doppelsalzen 315.
Schwefligs. Platodiamin : Zus. 353.
Schwefligs. Platosamin : Bild., Zus. 353.
Schwefligs. Silber : Doppelsalze 344.
Schweizerit : Pseudom. 1190.
Schwerspath : Krystallf. 1179.
Seide : Verh. gegen Alkalien 857, 858; Untersch. von Wolle 1103; Schwarzfärben und Beschweren 1104.
Seidenraupenkrankheit : Ursachen 817.
Seife : Färben mit Schwefelcadmium 1027.
Selen : Brechung und Dispersion 151; Spectrum 166, 170; Verh. gegen Schwefelsäureanhydrid 219; Verh. 222.
Selenige Säure : Neutralisationswärme 106.
Selensäure : Neutralisationswärme 106.
Selenvaleraldehyd : Darst., Eig., Dampfd., Verh. 516.
Selenvaleraldin : Bild. 517.
Senföl : Vork. 408.
Sennesblätter : Bestandth. 820.
Sericinsäure : Bild., Zus., Eig., Salze 857.
Sericit : Vork., Zus. 1160.
Serpentin : Zus. 1156, 1205.
Sieden : Sieden und Condensiren 39; Siedep. von Flüssigkeitsmischungen 39.
Silber : Spectrum 174; chem. und mechan. Einw. des Lichts auf die Haloïdsalze 181; Bild. der Krystalle 335; Brüchigkeit 335; Atomgewicht und Werthigkeit 337; Wiederherstellung aus Silberlösungen 341; Reduction 345; Mehrwerthigkeit 411; Prüf. 943; Scheid. von Gold 977; Zugutemachen der chilesischen Silbererze 978; Extraction aus geschwefelten und arsenschwefligen Blei- und Kupfererzen 979; Gewinnung 982, 986; Versilbern von Metallröhren 1005; Glasversilberung 1058.
Silberglanz : Krystallf. 1136.
Silberjodürnitrat : Darst., 337; Const. 338.
Silberkies : Krystallf., Eig., Zus. 1136.

Silberoxyd : Neutralisationswärme 102, 104; Const. 338; alkalische Reaction 338.
Silberoxydul : Const. 338.
Silicate : Best. der Alkalien 914.
Silicium : Spectrum der Haloïdverb. 166, 169; Verh. gegen Kohlenoxyd 266; scheinbare Verflüchtigung 268; Best. im Gufseisen und Stahl 914; im Eisen 1002.
Siliciumäthyl : Bild., Siedep. 493.
Siliciumäthyltrichlorid : Bild. 494.
Siliciumchloride : 270.
Siliciumdiäthyläther : Bild. 493; Eig., Verh. 494.
Siliciumdiäthylchloräthin : Bild., Eig. 495.
Siliciumdiäthylchlorid : Bild., Eig. 495.
Siliciumdiäthylketon : Bild., Eig., Verh. 495.
Siliciumdiäthylketonäther : Bild. 493; Eig., Verh. 494.
Siliciumdiäthyloxyd : Bild., Eig., Verh. 495.
Siliciumoxychloride : 278.
Siliciumsesquioxydhydrat : Bild., Eig. 271.
Siliciumtetrāthyl : Eig. 500.
Siliciumtriäthylbromür : Bild., Eig., 500.
Siliciumtriäthylchlorid : Bild., Eig., Verh. 496.
Siliciumtriäthyloxyd : Bild. 497; Eig. 499.
Silicoborocalcit : Vork. 1179.
Silicoheptyläthyläther : Bild. 493; Eig., Verh. 496.
Silicoheptylbromür : Bild., Eig. 500.
Silicoheptylchlorid : Bild., Eig., Verh. 496.
Silicoheptylessigäther : Bild., Verh. 497; Eig. 499.
Silicoheptylhydrür : Bild. 498; Eig., Verh. 500.
Silicoheptylkohlens. Natrium : Bild., Eig. 498.
Silicoheptyloxyd : Bild. 497; Eig. 499.
Silicoheptyloxydhydrat : Bild., Eig., Verh. 497.
Silicopropionsäure : Bild. 494.
Silicopropiontrichlorid : Bild. 494.
Simonyit : Vork., Zus. 1181; Krystallf., Verh. 1182.
Skolezit : Vork., Eig., Zus. 1157.
Soda : Arsengehalt der Producte von Sodafabriken 1015; Schwefel aus den Sodarückständen 1015.
Sodalith : vermeintlicher 1153.
Sonne : tellurische Linien des Sonnenspectrums 168; Spectrum der Corona 168.
Sorbin, Sorbit : Darst., Bild., Nichtvork. 799.
Spatheisenstein : Verh. gegen Kohlenoxyd und gegen Kohlensäure 267.
Spectrum : vgl. Licht.
Sphen : Vork., Krystallf. 1160.
Spiritus : „Vorlauf“ bei der Fabrikation 503.
Stabeisen, Schmiedeeisen : Anw. 1000; verbranntes 1001; Einfluſs der mechan. Behandlung, eines Gehalts an Phosphor, Silicium, Wolfram 1002; Kupfergehalt 1002; Einw. der Kälte 1003.
Stärke : Veranschaulichung der Einw. von Schwefelsäure 201; Bau des Stärkemehls 789; Verh. gegen Jod u. Gerbsäure 789; Anw. 1104.
Stärkesyrup : Darst. 1076.
Stärkezucker : Darst. 1076.
Staffelit : Zus. 1172.
Stahl : Best. des Siliciums 914; Anw. des Eisenmangans bei der Fabrikation 995; Darst. aus Roheisen 999; Anw. 1000; Einw. der Kälte 1003.
Stannäthylphenylchlorid : Darst., Eig. 503.
Stanndiäthylchlorid : Bild. 503.
Stanntetrāthyl : Verh. 501.
Stanntriäthyl : Verh. 501.
Stanntriäthylphenyl : Darst., Eig., Verh. 502.
Stafsfurtit : 1178.
Staub : optische Eig. 176.
Stauroskop : 5.
Stearin : Veranschaulichung der Kohlensäurebildung beim Verbrennen 197.
Stearinsäure : Darst. 1078.
Steinkohle : Anal. der darin enthaltenen Gase 258; Best. des Schwefels 882; Verbrennungswärme 1087.
Steinkohlentheer : Kresole desselben 479.
Steinkohlentheeröl Producte vom Siedep. 161 bis 169° 454.
Steinsalz : Beleuchtungsfähigkeit 175; künstl. Bild. 274; Krystallf., Zus., Eig., Vork. 1184.
Stickoxyd : Reibungscoëfficient 45; Salze 285.

Stickoxydul : Reibungscoëfficient 45.
Stickstoff : Reibungscoëfficient 45; Erkaltung und Wärmeleitung 67; Affinität zum Wasserstoff 72; Werthigkeit 231; Ungenauigkeit der Stickstoffbest. im Fleisch nach der Will-Varrentrapp'schen Methode 847; Stickstoffgehalt des Fleisches 848; Ausscheidung im Thierkörper 848; Best. stickstoffhaltiger Substanzen im Wasser 877; Best. des Stickstoffs der Düngmittel 891; Best. mit Natronkalk 944.
Stickstoffdioxyd : Apparat zur Anal. 199.
Stickstoffeisen : Vork. 1221.
Stickstoffmonoxyd : Apparat zur Anal. 199.
Stilben : vermeintliches 451, (5); Verh. gegen Bromwasserstoff 460; Verh., Const. 519.
Stilbenalkohol : Darst., Eig., Essigäther 466; Verh. 467.
Stroh : Darst. und Anw. von Strohstoff in der Papierfabrikation 1102.
Strontian : Neutralisationswärme 101, 104.
Strychnin : Zus. des Kobaltocyanids 809; Beständigkeit 781; Nichtexistenz des blaus. 782; Verh. gegen salzs. Aethylenoxyd 782; Verh. gegen Monochloressigsäure 783; Nachweis 964.
Strychninoxäthylchlorid : Bild., Zus., Verh. 782; Const. 783.
Strychninoxäthylhydrat : Bild., Zus., Eig. 783.
Strychninoxäthylnitrat : Bild., Zus., Eig. 783.
Strychninoxäthylsulfat : Bild., Zus., Eig. 783.
Strychnintrijodid : Eig. 768.
Styphninsäure : Identität mit Trinitroresorcin 477.
Styrol : Synthese 455.
Sulfaldehyd : Verb. mit Aldehyd 506.
Sulfaminsäureverbindungen : Const. 234.
Sulfammonsäureverbindungen : Const., Verh. 233.
Sulfanilsäure : Verh. 667; Bild. 682.
Sulfazotins. Kali : Formel, Eig. 234.
Sulfhydrate : thermochem. Verh. 97.
Sulfhydroxylaminsäure : Formel, Verh. 235.
Sulfhydroxylamins. Kali : Formel 235.
Sulfide : thermochem. Verh. 97; Einw. von Jod auf unlösliche Sulfide 212; vgl. die Schwefelverbindungen.
Sulfite : vgl. die schwefligs. Salze.
Sulfobenzoësäuren : Trennung der Meta- und Parasäure 686.
Sulfobernsteinsäure : Identität mit Sulfomaleïnsäure und Sulfofumarsäure 657.
Sulfocarbopseudotoluidin : Bild., Eig. 733.
Sulfodialursäure : Bild., Eig., Verh. 742.
Sulfoform : Bild., Eig. 376.
Sulfoharnstoff : substituirte Sulfoharnstoffe 732; Sulfoharnstoff des Pseudotoluidins 733; Verh. gegen Aldehyd 733; Verh. der Sulfoharnstoffe gegen salpetrige Säure 734; Verh. des gewöhnlichen Harnstoffs gegen alkoholische salpetrige Säure 734.
Sulfomaleïnsäure : neutrale und saure Salze 655; Darst., Verh. 657.
Sulfooxybenzoësäure : Verh. 687.
Sulfopseudoharnsäure : Bild., Eig., Verh. 741.
Sulfosäuren : 657; Darst. aromatischer mittelst Schwefelsäureoxychlorid 660.
Sulfosalicylsäuren, zwei isomere : Bild., Kaliumsalze 692.
Sulfotolansäure : Verh. 459.
Sulfovaleraldehyd : Darst., Eig., Dampfd., Verh. 516.
Sulfoxyazosäureverbindungen : Const. 233; Verh. 234.
Sulfurylhydroxylchlorid : Verh. gegen Phosphorchlorür 248.
Sumpfgas, Methylwasserstoff, Grubengas, $\mathrm{CH_4}$ : Reibungscoëfficient 45; Spectrum 163, 165.
Superphosphat : vgl. Phosphat.
Suppenpilz, Agaricus oreades : Verh. 812.
Syenit : Zus. 1200.
Sylvin : Vork. 1017; Krystallf. 1184.
Syrup : Anal. 966.

Tabak : Bestandth. des Tabakrauchs 821 bis 823; Nicotingehalt des Schnupf- und des Kautabaks 821.
Tachylyt : Vork., Eig., Zus. 1209.
Tannin : Anw. 184.
Tantalit : Zus. 1163, 1164; Krystallf. 1164.
Tapiolith : quadrat. Tantalit 1164; Zus. 1164.
Tartronsäure : Bild. 796.

**Tartrophtalsäure** : Bild., Eig., Salze 654.
**Tellur** : Spectrum 166, 170; Verh. gegen Schwefelsäureanhydrid 219.
**Temperatur** : Einfluſs auf die Spectra 172.
**Terpentinöl** : Brechungsvermögen 153.
**Terpentinphosphorige Säure** : Bild., Eig., Barytsalz 243.
**Tetraazoanthrachinonnitrit** : wahrscheinl. Bild. 721.
**Tetraazoresorcin** : Derivate 725¦; salpeters. 725.
**Tetraazoresorufin** : salpeters. 725.
**Tetrabromkohlenstoff** : Bild. 514; Schmelzp. 514, (1).
**Tetracetylgerbsäure** : Eig., Verh. 629.
**Tetrachloräther** : Bild. 389.
**Tetrachloranthracen** : Bild. 548.
**Tetrachlordiacetoncyanhydrin** : Bild., Eig., Const. 582.
**Tetracrylsäure, feste Crotonsäure** : Bild., Eig., Verh. 578.
**Teträthylarsoniumtrijodid** : Eig., Doppelsalze 770.
**Teträthylphosphoniumjodid** : Bild. 758.
**Teträthylphosphoniumtrijodid** : Eig. 770.
**Teträthylstiboniumtrijodid** : Bild., Eig. 770.
**Tetrahydrophtalsäure** : Bild., Eig., Verh. 658.
**Tetramethylammoniumhydrat** : Neutralisationswärme 102, 104.
**Tetramethylmethan** : Bild. 418.
**Tetranitrodiphenyl** : Darst., Eig. 458.
**Tetraoxyjodsäure** : vgl. Ueberjodsäure.
**Tetraoxynaphtochinon** : Bild. 542.
**Tetrasalicylid** : Bild., Eig. 614.
**Tetrasulfammons. Kali** : Formel 284.
**Tetrolsäure** : Darst., Eig., Verh. 578.
**Thallium** : Spectrum 174; Doppelsalz 317; Darst. im Groſsen 987.
**Thalliumoxyd** : Neutralisationswärme 101, 104.
**Thee, vom Himalaya** : Zus. 817; Zus. der Asche 818; Best. des Theïngehalts 818; Theeprüfung 819.
**Theerfarben** : Entdeckung 717; Industrie 1107; Anilinfarben 1108; Anthracenfarben 1118.
**Theobromin** : Const. 727.
**Theobromintetrajodid** : Bild., Eig. 770.
**Thiercellulose** : Identität mit der Pflanzencellulose 789.
**Thierfaser** : Untersch. der Gespinnstfasern 1103; vgl. Wolle, Seide.
**Thihydrobenzoësäure** : Darst., Eig., Salze 609.
**Thioanilin** : Eig., Acetylderivat 702; Sulfocarbverb. 703.
**Thiophenol** : Verh. 668.
**Thiotoluidin** : Darst., Eig., Verh., Salze 711.
**Thon** : Werthbest. feuerfester Thone 1036; chinesischer Porcellanthon 1040; Verbesserung 1041; Zus. 1156; Zus. von Schieferthon 1216.
**Thonerde** : Neutralisationswärme 102, 104; Bild.-Wärme 110; Darst. einiger Salze 285; Abscheid. 919.
**Thonfilter** : Anw. 865.
**Thonschiefer** : Zus. 1195 bis 1199.
**Thulit** : Eig., Zus. 1154.
**Thymeïd** : angebliches 537.
**Thymochinhydron** : Zus. 537; Eig. 538.
**Thymochinon** : Bild., Eig. 537; Verh. 538.
**Thymo-Cymol** : Darst., Eig., Const. 456.
**Thymodichinon** : Bild., Eig. 539.
**Thymoïl** : Bild. 483; angebliches 537.
**Thymoïlol** : Bild. 483; angebliches 537.
**Thymol** : Verh. 456; Oxydation 483; Oxydationsproducte 537; Const. desselben und seiner chinonartigen Derivate 541.
**α-Thymolsulfosäure, gebromte** : Darst., Salze 679.
**Titan** : Spectrum 169.
**Titaneisen** : Vork. 1142; Vork., Zus. 1163.
**Titanoxychlorid** : Bild., Eig., Zus. 293.
**Titansäure** : Verh. gegen Kohlenoxyd 266; Verb. mit Phosphorsäure 319.
**Tolan** : Bild. 485; Verb. 458, 459.
**Tollylenchlorid** : Verh. 454, 455.
**Tollylenglycol** : Monäthyläther 454.
**Toluidin** : Verb. mit Jodzink 705; dimethylirtes 706; Bild., Eig. 712; Derivate von Ortho- und Metatoluidin 713.
**Toluol** : Bild. 434.
**Toluoldisulfid** : Bild., Eig., Verh. 671.
**Toluoldisulfosäure** : Verh., Salze 676.
**Toluolsulfhydrat** : Bild., Eig., Verh. 671.
**Toluolsulfosäure** : Verh. 619; vgl. Orthotoluolsulfosäure 671.
**α-Toluolsulfosäure** : Darst., Eig., Salze, Amid 672.

Toluolsulfosäuren : Oxydation 668.
Toluylenalkohol : Darst., Eig., Essigsäureäther 463; Verh. 464.
Toluylendiamine : isomere 715.
Topas : Krystallf., thermoëlektr. Verh. 1161.
Topographie : 1194.
Torf : Vork., Eig., Zus. 1089.
Trachyt : Vork. 1207.
Transpiration : Anw. für Analyse 870.
Trapp : Vork., Zus. 1204.
Traubenkernöl : Zus. 807.
Traubenzucker, Glykose, Glucose : Verh. 791; Verh. gegen nascirenden Wasserstoff 791; Anilid 798; vgl. Zucker.
Triacetylaesculetin : Bild. 801.
Triacetylgallussäureäther : Eig., Verh. 630.
Triäthylcarbinol : Darst., Eig., Verh. 423.
Triäthylphosphin : Darst. 758.
Triäthylphosphinoxyd : Darst., Bild., Eig., Verh. 764.
Triäthylsilicol, Silicoheptylalkohol, Silicoheptyloxydhydrat : Bild., Eig., Verh. 497, 498.
Triäthylstibinoxyd : Neutralisationswärme 102, 104.
Triäthylsulfinsuperjodid : 770.
Triamidoorcin : Darst., Verh. 716.
Triamidoresorcin : Bild., salzs. Salz 478.
Trianilaesculetin : Bild., Eig. 801.
Trianilaesculin : Bild. 801.
Tribromamidobenzoësäure : Bild. 837.
Tribrombenzol : Darst., Eig., Const. 447.
Tribromchlormethan : Bild. 379.
Tribromessigsäure : Darst. 551; Eig., Krystallf., Verh., Salze 552.
Tribromtoluidin : Bild., Eig., Verh. 714.
Tribromtoluol : Bild., Eig. 451; Bild. 714.
Tributylamin : Bild. 699.
Trichloräther : Bild. 389.
Trichlorallyl : Einw. von Chlor 406.
Trichloranthracen : Bild. 543.
Trichlorbenzol : Bild., Eig. 446.
Trichlorcrotonsäure : Verh. 573.
Trichloressigsäure : Darst. 549; Siedep., Schmelzp., Erstp., Salze 550.
Trichlorhydrin : isomere Verb. 405.
Trichlormethylschwefligs. Kalium : Verh. gegen Aetzkali 659.
Trichlororcin : Bild., Eig., Verh. 481.
Tridymit : Vork., Krystallf. 1140.
Trimethylcarbinol : Oxydationsproducte 374; Eig., Verh. 415; Umw. in Isobutylalkohol 416.
Trimethylcarbinolhydrat : Bild., Eig. 415.
Trimethylen : Essigsäureäther 408.
Trimethylenbromür : Bild, Eig., Verh. 407.
Trimethylenglycol : Bild., Eig. 408.
Trinitroanisol : Bild. 614; Verh. 748.
Trinitrokresotinsäure : Bild. 1121.
Trinitroorcin : Darst. 481; Eig., Verh., Salze, Aether 482.
Trinitroresorcin : Darst., Eig., Salze 477; Identität mit Oxypikrinsäure 477; Krystallf. 478; Derivate 478.
Trinitrothymolmethyläther : Darst., Eig. 484.
Trinkerit : Vork., Zus. 1187.
Trioxybromsäure : vgl. Bromsäure.
Trioxychlorsäure : vgl. Chlorsäure.
Trioxyjodsäure : vgl. Jodsäure.
Trioxynaphtochinon : Bild., Eig., Verh. 542.
Triphenylbiuret : Bild., Eig. 363.
Triphenylguanidin : Bild. 380.
Trisulfammons. Kali : Formel 234.
Trisulfoxyazos. Kali : Formel, Eig. 234.
Trithionsäure : Bild. 221.
Turmalin : Zus. 1161.
Tyrit : Zus. 1164, 1165.
Tyrosin : Verh. 889.

Ueberjodsäure : Verh., Darst. 230.
Uebermangansäure : Elektrolyse 138.
Uebermangans. Kali : anomale Dispersion 156.
Uebermangans. Salze : Darst. 1023.
Ullmannit : Vork., Eig., Krystallf., Zus. 1134.
Ultramarin : Zus. 1019; Blaubrennen direct aus der Rohmasse 1019; Const. 1020.
Umbelliferon : Verh., Formel 483.
Umsetzung : einfache durch Rückbildung begrenzte chem. Umsetzung 117.
Unterbromigs. Natron : Anw. zur Analyse 867.
Unterchlorige Säure : Neutralisationswärme 106; Elektrolyse 138.
Unterchlorigs. Pentachlororcin : Bild., Eig. 481.
Unterniobsäure : Zus. 291.

Unterphosphorige Säure : Neutralisationswärme 106.
Untersalpetersäure : therm. Verh. 81; scheinbare Isomere 237; Zers. durch Wärme 238; Darst. 238; Verh. gegen Schwefelsäureanhydrid 238, gegen Kohlenoxyd 239, gegen Benzol 239.
Untersalpetrige Säure : 235.
Untersalpetrigs. Silber : 235.
Unterschwefelsäure : Neutralisationswärme 106.
Unterschwefels. Bleioxyd : Krystallf. 4.
Unterschweflige Säure : Isomeres derselben 215.
Unterschwefligs. Kali, monothioschwefels. Kali : Const. 212.
Unterschwefligs. Natron : Verb. mit Schwefelantimonschwefelnatrium 826.
Uramidobenzoësäureäthyläther : Darst. 751, 752; Eig. 751.
Uran : Atomgew. 312; Aufarbeitung der Uranrückstände 331.
Uranoxyd : Scheid. vom Eisenoxyd 941.

Vaccinium vitis Idaea : Zus. 812.
Valeraldehyd : Eig. 514; Verh. 517.
Valeraldehydammonium : Eig., Dampfd. 514.
Valeraldin : Bild., Eig., Dampfd. 516.
Valeriansäuren, verschiedenen Ursprungs: Darst., Eig., Salze 580 bis 587; vergleichende Zusammenstellung der Eig. 587; Salze der gewöhnlichen und derjenigen aus Gährungsamylalkohol 590.
Valeriansäure, normale : Darst., Eig., Salze 588.
Valeriansäure, aus Isobutylcyanür : Darst., Eig., Salze, Verh. 580, 587.
Valeriansäure, aus Baldrianwurzel : Darst., Eig., Salze, Verh. 581, 587.
Valeriansäure, aus inactivem Amylalkohol : Darst., Eig., Salze, Verh. 582, 584, 587.
Valeriansäure, aus activem Amylalkohol : Darst., Eig., Salze, Verh. 582, 583, 584, 587.
Valeriansäure aus Leucin : Darst., Eig. 585, 587.
Valeriansäureäthyläther : Darst., Siedep., sp. G., Eig. 373.
Valeriansäureamyläther-Wasser-Gemenge : Destillation 40.
Valeriansäurebutyläther : Darst., Siedep., sp. G., Eig. 373.
Valeriansäuremethyläther : Darst., Siedep., sp. G., Eig. 373.
Valerians. Calcium : Wassergehalt 591.
Vanadinit : Vork., Eig. 1168.
Vanadium : Best. lösl. Vanadate 942.
Vanadiumoxychlorid : Dampfdichte 57.
Vanille : Zus. 815.
Vanillin : Zus., Verh. 816.
Vanillinsäure : Bild., Zus., Eig., Verh., Salze 816.
Variscit : Vork., Zus. 1173.
Verbrennung : Veranschaulichung der Wasserbildung 196, der Kohlensäurebildung 197; vgl. Oxydation.
Verdauung : durch Pepsin 852.
Versteinerungsmittel : 1191.
Verwitterung : 1195.
Vibrionen : Bild. 829, 831.
Viridin : Vork. 822.
Vivianit : Vork. 1172.
Volum, specifisches : gesättigter Dämpfe 42; von Flüssigkeiten 60; des Allylalkohols 61.
Vorlesungsversuche : 193 bis 202.
Vulkane : künstliche 1194; vulkanische Efflorescenzen 1221.

Wachs : Schmelzp. und Erstp. von Bienenwachs, von Japanwachs 26.
Wärme : Wärmeentwicklung beim Ausdehnen des Kautschuks 23; Einfluſs der Wärme auf die Elasticität des Kautschuks 23; Phlogiston u. Energie 61; Thermodynamik oder mechanische Wärmetheorie 62; Zusammenhang der Naturkräfte 62; Umsetzung von lebendiger Kraft in Schmelzwärme 62; Zurückführung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf allgemeine mechanische Principien 63; Wärmegleichgewicht 63; zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie 64; absolute Temperatur 64; mechanische Aequivalenz der Wärme 64; Eiscalorimeter 64; Wärmecapacität 64; sp. W. der Gase 65; Wärmewirkungen bei Ausdehnung und Zusammendrückung von Gasen 66; Verdampfungswärme sehr flüchtiger Flüssigkeiten 66; Lösungswärme der Gase 67; Erkaltung und Wärmeleitung in Gasen 67; Wärmeleitung in geschichteten Flüssigkeiten 69; sp. W. wäs-

seriger Lösungen 70; Wärmewirkung des Wassers bei Lösungen 71; Wärmeentwicklungen bei Mischungen 71; Verbindungswärme von Wasserstoff mit Chlor und Sauerstoff, mit Stickstoff 71; Zersetzungswärme des Chlorstickstoffs 72; Ungenauigkeit des Quecksilbercalorimeters 73; Wärmeentwicklung bei der Oxydation des Magnesiums, Cadmiums, Indiums, Zinks 73; Einfluſs des Erhitzens auf den Wärmeinhalt des Zinkoxyds, der Magnesia 74; Wärmeinhalt des krystallisirten und des amorphen Cadmiumoxyds 75; Auflösungswärme der Metalloxyde 75; thermochem. Unters. von Cyanverbindungen 76; Wärmeentwicklung bei der Bild. organ. von der Salpetersäure sich ableitender Verb. 80; Platincalorimeter 82; Wärmeerscheinungen bei der Verb. von Alkoholen mit Basen 83, von Phenolen mit Basen 85, von Aldehyd mit Basen 87, von Alkohol-Säuren mit Basen 87; thermochem. Unters. über die Ammoniaksalze 88; Wärmeentwicklungen bei der reciproken Einw. der Säuren auf die Salze und der Basen auf die Salze 89; Neutralisationswärme von Säuren und Basen 90; Wärmeentwicklungen bei der reciproken Einw. der Salze 90; thermochem. Unters. der Neutralisation der Basen 99; Wärmeerscheinungen bei der Bildung von Niederschlägen 107; Wärmeentwicklung und Aenderung von Druck und Volum bei chem. Verb 111; Berechnung der Zersetzungswärme 120; Wärmeaustausch 120; Wärmespectrum des Sonnen- und Kalklichts 120; Wärmevorgänge bei der Elektrolyse 137; Einfluſs der Wärme auf die Lichtbrechung 149; Farbenwechsel durch Erwärmung 146; Verbrennungswärme von Kohlen 1087.

Wallrath : Schmelzp. und Erstp. 26.

Walkerde : Stickstoffgehalt 237.

Wallnuſs : Zus. der Rinde, der grünen Hülse 813.

Wasser : Verh. des Meerwassers in der Nähe des Gefrierpunkts 60; Natur des Hydratwassers 12; Gefrieren 26; Dampfspannung 41; Dissociation des Wasserdampfs 118; Brechungsvermögen des Wassers 153; Absorptionsspectrum des Wasserdampfs 168; Beleuchtungsfähigkeit 175; Veranschaulichung der Wasserbildung beim Verbrennen von Wasserstoff 196; Erk. der im Wasser gelösten Luft 206; Beschaffenheit für Dampfkessel 870; Mineralwasseranal. 871; Trinkwasseranal. 872; Härtebest. 875; Ammoniakbest. 876; Best. stickstoffhaltiger Substanzen 877; Erk. und Best. organ. Stoffe 877; Best. der Salpetersäure und der salpetrigen Säure im Regenwasser 878; künstliche Eisdarst. 1007; Weichmachung des Dampfkesselspeisewassers 1007; Drainwasser gegen Nährstoffe des Bodens 1060; Vork. 1193; Unters. des natürlich vorkommenden Wassers 1221 bis 1234; Allgemeines 1221; atmosphärische Niederschläge 1221; Meerwasser 1222; Tiefseeschlamm 1222; See- und Fluſswässer 1223; Quellwässer: deutsche 1225; österreichisch-ungarische 1228; englische 1232; schottische 1233; amerikanische 1233.

Wasser-Amylalkohol-Gemenge : Destillation 39.

Wasser-Butylalkohol-Gemenge : Destillation 39.

Wasserglas : Verh. 276; Darst. aus Gaise 1017.

Wasserstoff : Reibungscoëfficient 46; Erkaltung und Wärmeleitung 67; Affinität zum Chlor 71, zum Sauerstoff, zum Stickstoff 72; Spectrum 162; Veranschaulichung der Wasserbildung beim Verbrennen von Wasserstoff 196; Reduction des Chlorsilbers durch Wasserstoff 200; metallische Natur 202; Condensation auf Nickel und Palladium 203; Wirk. des von Palladium absorbirten Wasserstoffgases 203; volumetr. Best. des typischen Wasserstoffs in Ammoniakbasen 956; Darst. 1010.

Wasserstoffschwefel, Perthioschwefelsäurehydrat : Eig., Verh. 211; Const. 212.

Wasserstoffsuperoxyd : Vork. und Bild. 204.

Wasser-Valeriansäureamyläther-Gemenge : Destillation 40.

Websterit : Vork., Eig. 1183.

Weihrauch, Olibanum : Zus. 809.

Wein, wilder : Zus. der Blätter 816.
Wein : Prüf. 966; Conservirung durch Erhitzen 1085; Untersch. von Trauben- und Obstwein 1087.
Weinfuselöl : Verarbeitung 599, (3).
Weingeist : Entfuselung 1085.
Weinsäure : Neutralisationswärme 106; Erk. in Citronensäure 953; Fabrikation 1086; Wiedergewinnung in den Krappfärbereien 1117.
Weins. Berylliumsalze : Darst., Eig. 573.
Weinstein : Gehalt an weins. Calcium 573.
Weifsbleierz : Vork., Krystallf. 1174.
Weifsnickelkies : Vork., Krystallf., Eig., Zus. 1133.
Werthigkeit, Quantivalenz, Atomigkeit : 10.
Whewellit : Beziehung zu künstl. Kalkoxalat 1186.
Winkworthit : Vork., Zus. 1178.
Wintergrünöl : Zus. 807.
Wismuth : Spectrum 174.
Wismuthoxyd : Verh. gegen Phosphorchlorür 249.
Wöhlerit : Zus. 1164, 1167.
Wolfram : im Eisen 1002; Vork., Krystallf., Zus. 1170.
Wolframsäure : Verh. gegen Phosphorchlorür 250; Scheid. von Zinnoxyd 938.
Wolframs. Natron : sp. G. und Gehalt neutraler Lösungen 333.
Wollastonit : Vork., Zus. 1145.
Wolle : Verh. gegen Alkalien 857, 858; Untersch. von Seide 1103; Wollwäscherei und Färberei 1104; Amaranthfärben 1109.
Wollschweifs : Darst. von kohlens. Kali aus demselben 1017.
Wulfenit : Vork., Zus., Krystallf. 1167.

Xanthin : Const. 727; Vork. in Harnsteinen 859.
Xanthophyllit : Vork., Eig. 1160.
Xylidin : dimethylirtes 706.
Xylol : Einw. von Königswasserdämpfen 857.

Yttrotantalit : Zus. 1164, 1165.

Zeolithe : Vork., Zus. 1157.
Zersetzung : vgl. Umsetzung, Dissociation, Wärme, Elektrolyse, Verwandtschaft.
Zimmtsäureamid : Verh. 727.
Zink : Wärmeentwicklung bei der Oxydation 73; Spectrum 174; Einw. von schwefliger Säure 214; Zus. des käuflichen 312; Legirungen mit Kupfer 314; Fällung und Best. 928; Scheid. vom Nickel 930; Untersch. von Mangan, Kobalt und Nickel 930; Titrirung 931; Best. 932, 934; Scheid. von Blei 932; Industrie 988.
Zinkamalgam : Darst. 334.
Zinkblende : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122; Verh. gegen Jod 213; Krystallf., Zus. 1136.
Zinkblüthe : Zus. 1177.
Zinkoxyd : Einflufs des Erhitzens auf den Wärmeinhalt 74; Auflösungswärme 75; Neutralisationswärme 101, 104; Farbenwechsel 147; Verh. gegen Kohlenoxyd 265.
Zinkphosphid : Darst., Eig., Verh. 758.
Zinkspath : Zus. 1176.
Zinn : Spectrum der Haloïdverb. 167, 170; Anal. 987; Darst. von Zinnpulver 988.
Zinnober : Darst. 1027.
Zinnoxyd : Farbenwechsel 147; Verh. gegen Phosphorchlorür 249; Scheid. von Wolframsäure 938.
Zinnsäure : Neutralisationswärme 106; Verh. gegen Kohlenoxyd 265; Verb. mit Phosphorsäure 319.
Zinnstein : Vork. 1141.
Zirkon : Spectrum 169; Eig. 1141.
Zirkonoxychlorid : Bild., Eig., Zus. 293.
Zirkonsäure : Verh. 322.
Zirlit : Zus., Vork. 1145.
Zucker : Fluorescenz von Rohrzucker 176; Verb. mit Kalk 792; Verb. mit Kalk und Kohlensäure 792; Rohrzuckerverb. mit Alkalisalzen 793 bis 795; Umwandl. des Rohrzuckers in Traubenzucker durch Licht 795; Zuckerprobe 796; Vork. des rechtsdrehenden 821; Best. der Kohlensäure in den Saturationsgasen der Zuckerfabrikation 914.

Zuckerbestimmung : 965; Prüf. glycosehaltiger Zucker 965; Syrupanalyse 966; Mostprüfung auf Zucker 966; Harnprüfung auf Zucker 967.
Zuckerfabrikation : 1077; aus Melonen 1077; aus Rüben durch das Diffusionsverfahren 1078; Knochenkohle für Zuckerraffinerien 1079; Decken der Zuckerbrode 1082; Zucker aus Melasse 1083; Saccharimetrie 1083.
Zünder : Natriumzünder 1035.
Zündhölzer : Zus. der schwedischen Sicherheitszündhölzer 1084.
Zusammendrückbarkeit : von Gasen 55.



Druck von Wilhelm Keller in Giessen.


UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 06522 9588